N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :

THESE DE DOCTORAT D ' ETAT

ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à l ' UNIVERSITE PARIS VII

par

Jean - Claude L E V Y

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : Etude de l'influence des excitations élémentaires magnons et phonons dans un ferromagnétique d'Heisenberg sur la réaction catalytique de la transformation ortho para de l'hydrogène et sur la loi de compensation.

Soutenue le 1972 devant la Commission d'Examen

MM. P. AIGRAIN
J.P. BEAUFILS
J.L. MOTCHANE
D. SAINT-JAMES

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :

THESE DE DOCTORAT D ' ETAT

ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à l ' UNIVERSITE PARIS VII

par

Jean - Claude L E V Y

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : Etude de l'influence des excitations élémentaires magnons et phonons dans un ferromagnétique d'Heisenberg sur la réaction catalytique de la transformation ortho para de l'hydrogène et sur la loi de compensation

Soutenue le 12-7-72 devant la Commission d'Examen

MM. P. AIGRAIN
J.P. BEAUFILS
J.L. MOTCHANE
D. SAINT-JAMES

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT-PROPOS

Le travail qui est exposé ici est le fruit de la collaboration d'une équipe (Mme Besombes, M. Eric Gallais, M. Ernest Ilisca, M. Jean-Loup Motchane, Mme Roger et moi-même) qui y a pris part de façon différente. Mais la contribution de chacun des membres de cette équipe a été essentielle au travail effectué, et ne peut être que sommairement esquissée ici.

Le Professeur Jean-Loup Motchane a particulièrement animé ce travail au cours d'un grand nombre de discussions, et son apport a été déterminant; je tiens à l'en remercier très profondément.

Ernest Ilisca a non seulement fourni un apport essentiel dans l'élaboration du sujet de thèse, mais aussi une aide constante tant dans les problèmes scientifiques que dans les problèmes humains.

Eric Gallais a fait de nombreux calculs-machines qui ont été fort utiles; par la complémentarité de son travail, il m'a permis de mieux me rendre compte des problèmes de la catalyse.

Le travail de Mme Roger, bien que rendu laborieux par mon écriture, a été essentiel tant pour la parution des articles que pour cette thèse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534912_0015

Mme Besombes a, elle aussi, une part importante dans ce travail et notamment dans l'impression de cette thèse.

Je voudrais surtout exprimer ma reconnaissance à tous les membres de ce groupe pour ce qu'a été la vie de tous les jours des personnes de ce laboratoire, et qui a été particulièrement stimulant.

Bien d'autres personnes ont apporté une aide efficace, et en particulier Danielle Lederer, avec patience, a su nous communiquer son expérience linguistique. Christiane Caroli et Daniel Saint-James, ainsi que le groupe Alcibiode, ont aussi contribué très utilement à ce travail, et je les en remercie.

Enfin je voudrais remercier les personnes qui ont accepté de faire partie de mon jury, Monsieur le Professeur Aigrain, et Monsieur le Professeur Beaufils qui nous a communiqué des renseignements très utiles.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE ..... Page : 1

PREMIERE PARTIE 5

INTRODUCTION 6

A. *GENERALITES . CHOIX DE L'HAMILTONIEN* 10

B. *ETUDE DU SPECTRE DE MAGNONS DE VOLUME ET DE SURFACE POUR UN FILM FERROMAGNETIQUE* 14

C. *CONTRIBUTION DE LA CONDITION DE SURFACE A DES EFFETS DE VOLUME : CONFIGURATION MAGNETIQUE PRES DE LA SURFACE - MODES LOCALISES A DEUX DIMENSIONS - AIMANTATION CHALEUR SPECIFIQUE* 22

D. *INFLUENCE DES CONDITIONS DE SURFACE SUR LA RESONANCE FERROMAGNETIQUE* 31

DEUXIEME PARTIE 37

INTRODUCTION 38

CHAPITRE I : RAPPELS 43

A. *Cinétique chimique* 43

B. *La molécule d'hydrogène* 44

CHAPITRE II : LA TRANSITION 46

A. *Les protons* 46

B. *La conservation de l'énergie* 49

CHAPITRE III : L'EFFET ASSISTE 53

A. Une approche semi-classique de l'effet assisté 55

B. L'approximation adiabatique pour une molécule adsorbée 57

C. La probabilité de conversion 63

1) La probabilité de conversion 63

2) Le couplage de la molécule au réseau 68

3) La loi de compensation 71

4) Effets magnétiques du type effet Hedvall. 73

CHAPITRE IV : CONCLUSION 76

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail a été entrepris alors qu'E. ILISCA achevait sa thèse [1] sur la conversion ortho-para de l'hydrogène sur un catalyseur magnétique. Il avait mis en évidence la possibilité d'un effet résonnant [2, 3] lors de cette catalyse, effet dont les ondes de spin du catalyseur magnétique sont responsables. E. ILISCA et J.L. MOTCHANE [4,5] avaient étudié les ondes de spin de surface dans un ferromagnétique. Deux sortes de questions nous ont incité à poursuivre cette étude. D'une part l'existence de modes localisés a un intérêt certain [6]. D'autre part, pour des expériences comme la résonance ferromagnétique [7, 8] où la diffraction aux électrons lents [9, 10] ou aux neutrons [11], le rôle de la condition de surface, bien qu'important, était mal connu.

Ceci a défini une première orientation de ce travail : obtenir pour une condition de surface "réaliste", une description détaillée des ondes de spin dans un ferromagnétiqu C'est ce qui a été fait. Les applications sont nombreuses, et nous avons donné dans une suite d'articles [12-15] à la fois ces résultats sur les ondes de spin, et les conclusions que l'on pouvait en tirer. En particulier de nouveaux types de configurations magnétiques près de la surface ont été mis en évidence : les configurations pseudo-hélicoïdales. L'étude de l'aimantation en fonction de la température a permis de montrer que le ferromagnétisme à deux dimensions n'est pas a priori interdit quand on tient compte d'une condition de surface réaliste. Pour la chaleur spécifique magnétique, nous avons mis en évidence l'effet d'un saut dans le spectre d'énergie des magnons et conclu à une possibilité de mesure de l'anisotropie de surface par les mesures de chaleur spécifique à basse température. L'étude théorique précise

du spectre de magnon nous a permis de montrer que le mode uniforme n'était pas un mode propre lorsque l'on tient compte de l'existence de l'anisotropie de surface. Par ailleurs nous avons montré que les résultats des expériences de résonance ferromagnétique confirment cette conclusion, ce qui justifie du même coup l'introduction d'un terme d'anisotropie de surface dans l'Hamiltonien d'Heisenberg. De plus, après avoir calculé les intensités et les positions des raies de résonance ferromagnétique d'après la "condition de surface", nous avons montré que des ondes de spin de surface ont probablement été observées, sans avoir été identifiées. Nous avons alors mis au point un critère expérimental d'identification des ondes de spin de surface, qui soit efficace. Enfin, dans ces différentes expériences, le rôle de la température a été étudié. Un résultat important est la classification des surfaces magnétiques. Deux types extrêmes ont été dégagés, les surfaces molles où l'aimantation en surface est plus faible que l'aimantation en volume, et les surfaces dures où l'aimantation en surface est plus forte que celle du volume.

Une autre application consiste en l'étude des contributions respectives des différents modes de surface et de volume à l'effet résonant de la catalyse magnétique. Ce résultat nous a incité à reprendre l'étude de la catalyse dans une perspective plus large car certains effets comme la loi de compensation [16] semblent généraux et vrais à la fois pour la catalyse magnétique et pour les catalyses non magnétiques.

La deuxième partie de ce travail : l'étude de la catalyse avec comme objectif la loi de compensation, nous a amené à reconsidérer l'interaction entre la molécule adsorbée et le catalyseur. Nous avons, bien entendu, continué à distinguer dans cette interaction la partie magnétique. De plus, le reste de l'interaction (forces de

Van der Waals, liaisons chimiques ...) peut être analysé selon les modes propres de vibration du réseau. Une telle analyse nous a conduit à définir un "effet assisté" [17] où les phonons différemment couplés à la molécule ortho et à la molécule para fournissent ou absorbent l'énergie nécessaire à la transition. Naturellement l'analyse de l'effet de surface pour les magnons a été utile, au moins comme procédé de démonstration pour l'étude des phonons perturbés par la présence de la molécule adsorbée.

Ce travail nous a permis de démontrer la loi de compensation et d'interpréter l'énergie d'activation en terme d'excitation d'un certain nombre de quanta de vibrations. Une telle explication peut être étendue aux autres excitations élémentaires du réseau (plasmons, excitons, magnons ...), donc à toutes les réactions catalytiques.

Nous avons donc choisi de consacrer la première partie de ce travail à l'étude des magnons dans un film mince et aux propriétés quien dépendent directement. L'étude de la catalyse "assistée" a été développée dans la deuxième partie dans le cas de la conversion ortho-para de l'hydrogène sur des catalyseurs magnétiques.

Il faut rappeler que, tandis que la première partie a fait l'objet d'un certain nombre de publications, la deuxième partie, plus récente, n'a pas encore été publiée, et est donc plus développée ici.

Iere PARTIE

QUELQUES EFFETS MAGNETIQUES DUS A LA PRESENCE D UNE SURFACE

INTRODUCTION

Depuis un certain nombre d'années, les effets dus à la présence d'une surface libre dans un matériau ferromagnétique ont été observés de différentes façons. Deux types d'expérience existent. Soit on mesure des effets globaux et pour que des effets de surface soient observables, il faut que le rapport surface sur volume soit assez grand, la résonance ferromagnétique des films minces se place dans ce cas; soit l'expérience ne met en jeu que quelques couches atomiques proches de la surface, c'est le cas de la diffraction aux électrons lents. A ces remarques générales sur les expériences, il faut ajouter que les observations ont été nombreuses [18] et dans des conditions expérimentales variées. Un point crucial a été l'amélioration récente de la qualité des vides possibles et des dépôts en couche mince.

Cependant la représentation réaliste d'une conditio de surface, même si la géométrie de cette surface est simple et parfaite, demeure difficile. En effet, l'existenc d'une surface libre entraîne non seulement la disparition des atomes voisins et du couplage avec eux, mais aussi la modification de la fonction d'onde des "atomes" proches de la surface. De plus une éventuelle contamination peut augmenter ces anomalies de surface. Nous avons considéré l'Hamiltonien d'Heisenberg en tenant compte de deux types de perturbations : la variation des intégrales d'échange près de la surface et l'anisotropie de surface. Ces deux sortes de perturbation sont dues à la rupture de la symétrie. L'échantillon est de structure cubique simple

de maille a, et contient N couches de Ns atomes par couche; ces couches sont de direction (100) ce qui définit aussi les deux surfaces extrêmes.

Une partie essentielle a consisté à déterminer les excitations magnétiques élémentaires à la fois par leur énergie et par leur distribution spatiale [13-15]. Ceci a été fait dans un cas général qui permet de tenir compte de la contamination, comme d'un dépôt ultérieur d'un autre matériau. Différentes applications aux expériences ont été déduites. Il faut rappeler ici que les effets de volume sont sensibles à la condition de surface. Nous définissons la condition de surface par la donnée de l'Hamiltonien. Par exemple, pour une monocouche (N = 1), le ferromagnétisme d'Heisenberg pur est instable [19], mais on peut prévoir que l'existence d'un terme de surface supplémentaire dans l'Hamiltonien va jouer un rôle déterminant et peut faire disparaître cette instabilité. Effectivement nous démontrons que, si l'on suppose l'existence d'une anisotropie de surface, il n'existe plus de divergence pour l'aimantation d'une monocouche ferromagnétique. Ainsi la "condition de surface" et l'épaisseur Na des échantillons ont un rôle important.

Les résultats de cette première partie sont rassemblés ci-dessous :

1) Mise en évidence des configurations pseudo-hélicoïdales près de la surface. La cause en est l'anisotropie de surface.

2) Le couplage avec les seconds voisins quand il est assez fort permet l'existence de modes localisés à deux dimensions.

3) Les ondes de spin de surface et de volume ont été directement déterminées d'après la condition de surface. Elles sont reliées par des coefficients de déphasage aux paramètres de l'Hamiltonien.

4) En présence d'une anisotropie de surface, le mode uniforme magnétique n'est plus un mode propre, ce qui a différentes conséquences importantes (5, 6, 7, 8). Et l'anisotropie de surface n'est pas nulle d'après le principe de symétrie.

5) Le ferromagnétisme à deux dimensions n'est pas interdit à basse température quand on tient compte de l'anisotropie de surface.

6) La variation d'aimantation avec la température dépend moins fortement du nombre de couches que dans les théories précédentes.

7) A basse température, la chaleur spécifique magnétique décroît exponentiellement lorsque la température décroît.

8) Les intensités et les positions des raies d'onde de spin de surface et de volume sont déduites pour la résonance ferromagnétique, quelle que soit la condition de surface. Cela devrait permettre une détermination de cette "condition de surface".

9) En particulier un critère expérimental d'observation des ondes de spin de surface est déduit pour une série de films d'épaisseurs différentes, mais de même surface.

10) Quand l'anisotropie de surface s'étend sur p couches dans le volume, tout se passe comme s'il existait une anisotropie de surface strictement sur la surface p fois supérieure à l'anisotropie réelle.

11) A température finie, la distribution de l'aimantation dans l'échantillon cesse d'être uniforme. Ce comportement permet de classer les types de surface en deux groupes différents.

12) Parmi ces types de surface, nous avons distingué deux cas extrêmes qui demeurent qualitativement inchangés quand la température varie : les surfaces "dures" et les surfaces "molles", que nous avons déjà définies dans l'Introduction Générale.

Nous avons consacré la section A de ce exposé la discussion du choix de l'Hamiltonien du système.

La liste que nous venons de donner peut être décomposée en deux parties 1 et 2, 3 à 12. Pour les deux premiers points nous avons utilisé la méthode R.P.A. déjà définie par les auteurs précédents [20, 21]. Pour les autres points, nous avons eu recours à des méthodes plus adaptées. Nous en donnons le détail ainsi que les points 3 et 4 dans le Chapitre B : Etude du spectre des magnons de volume et de surface pour un film ferromagnétique de dimension fin

Les points 1, 2, 5, 6 et 7 sont étudiés dans le Chapitre C, dont le titre est : Contribution de la condi de surface à des effets de volume : Configurations magnetiq près de la surface - Modes localisés à deux dimensions : Aimantation, Chaleur spécifique.

Enfin le Chapitre D est consacré à l'étude de l'Influence des conditions de surface sur la résonance ferromagnétique.

A - GENERALITES - CHOIX de l'HAMILTONIEN

Pour un échantillon infini, nous prenons un mod d'Heisenberg dont l'interaction d'échange est limitée aux premiers ou seconds voisins. Pour un échantillon fini, l'existence des surfaces apporte deux diminutions de la symétrie :

- rupture de la symétrie de translation dans la direction perpendiculaire à la surface,

- diminution de la symétrie ponctuelle. Cette dernière modification de la symétrie dépend de la symétrie propre du cristal parfait infini; en particulier, dans le cas d'un cristal triclinique, il n'existe ni dans le volume, ni dans la surface, de symétrie ponctuelle. Cependant le caractère local d'anisotropie apporté par la présence de la surface, demeure.

A ces deux sortes de perturbation correspondent deux sortes de termes dans l'Hamiltonien : les termes dus à la variation de l'intégrale d'échange pour des couples de sites proches de la surface et les termes dus à l'anisotropie de surface.

1 - La variation de l'intégrale d'échange

La rupture de la symétrie de translation entraîne une modification de la fonction d'onde électronique pour les "sites" proches de la surface. Par conséquent les intégrales d'échange varient près de la surface. Numériquement une variation d'une dizaine de pour cent semble prévisible, bien que difficilement calculable [22]. Une seconde cause de la variation de l'intégrale d'échange est l'hétérogénéité des

constituants. Un cas d'hétérogénéité simple est celui des oxydes et plus généralement des mélanges où la coordination, du simple fait de l'existence de la surface, change. De fait, une certaine contamination (oxydation superficielle de films métalliques, composition inhomogène de l'échantillon) semble hautement probable. Dans ce cas simple d'hétérogénéité, la variation de l'intégrale d'échange pour certains sites doit être forte, elle peut même atteindre 100 % de la valeur de l'intégrale d'échange de volume. De plus cette variation peut être contrôlée en provoquant artificiellement cette contamination, ou même en alternant des dépôts de nature différentes [23]. Notre point de vue a été d'admettre l'existence de "conditions de surface" variées, et d'essayer d'en prévoir les effets. L'inventaire de ces propriétés et de leur observation une fois fait pourra permettre de reprendre dans une autre optique ce problème du calcul de l'intégrale d'échange J.

Ce pendant, même le fait d'admettre la variation de J ne saurait rendre compte des propriétés des films minces. En effet, même si $J_{f,g}$ dépend effectivement de la position des sites f et g, le mode magnétique uniforme (la déviation de tous les spins du réseau à un instant donné, est la même, avec la même intensité, la même direction et la même phase, et cette identité est conservée au cours du temps) demeure un mode propre d'excitation, c'est-à-dire un mode élémentaire. Cette existence du mode uniforme, comme mode propre, aurait au moins deux conséquences importantes que nous avons montré par ailleurs [14,15] :

1) Il doit exister une seule raie en résonance ferromagnétique pour un champ radiofréquence homogène. Or, en général, on n'observe pas une raie unique de résonance, donc le mode uniforme n'est pas un mode propre,

2) Pour des échantillons finis, la direction de l'aimantation peut changer sous l'influence de toute perturbation, aussi petite soit-elle. On devrait observer ainsi un superpara-

magnétisme général. La non observation de cette deuxième conséquence est aussi vérifiée. Donc il faut tenir compte, dans l'Hamiltonien, d'autres termes.

Comme nous l'avons déjà rappelé, au voisinage de la surface, la symétrie n'est plus cubique mais uniaxiale. Dans l'Hamiltonien apparaît donc un nouveau terme qui correspond à cette symétrie. Nous appelons ce terme l'anisotropie de surface

$$H_{AS} = -\frac{1}{2} \sum_{f,g} I_{f,g} S_f^z S_g^z \qquad (1)$$

$I_{f,g}$ représente l'intégrale d'anisotropie de surface pour les sites f et g, et S_f^z désigne la composante selon z (direction normale à la surface) du spin S de l'électron localisé sur le site f. Plus précisément ce nouveau terme provient des effets de couplage spin-orbite et d'interaction dipôle-dipôle [23,24]. Un calcul détaillé doit être fait en tenant compte du principe d'antisymétrie des fonctions d'onde électronique, ce qui mélange en fait ces termes d'anisotropie aux termes d'échange. Pratiquement cette anisotropie peut être renforcée de façon plus ou moins artificielle en "contaminant" la surface par un dépôt de symétrie différente. Pour des raisons de simplicité, nous n'avons tenu compte des termes d'anisotropie de surface que pour des couples de sites voisins.

Il est clair que nous avons considéré l'anisotropie de surface d'une façon approchée. En particulier nous avons, en général, négligé l'anisotropie de volume. De même nous avons négligé toute interaction à longue distance. Cependant ces approximations sont réalistes, et permettent d'interpréter simplement la disparition du mode uniforme parmi les modes propres, et l'effet d'ancrage (pinning effect) [8] observé en

résonance ferromagnétique. Un point important est que cette interprétation des observations de résonance ferromagnétique conduit à prévoir certains effets pour d'autres expériences. Plus fondamentalement, c'est la symétrie de l'anisotropie de surface introduite qui interdit l'existence du m[illegible] comme le montre l'application [25] du théorème de [illegible] au ferromagnétisme. C'est donc l'anisotropie (de surface) qui est responsable de la stabilité du ferromagnétisme et du "pinning effect".

B - *ETUDE DU SPECTRE DES MAGNONS DE VOLUME ET DE SURFACE POUR UN FILM FERROMAGNETIQUE*

Tout d'abord représentons les spins 1/2 opérateurs de Pauli b_f avec :

$$S_f^x = \frac{1}{2}(b_f + b_f^+)$$

$$S_f^y = i\,(b_f^+ - b_f) \qquad (2)$$

$$S_f^z = 1 - 2\, b_f^+ b_f$$

L'invariance par les translations parallèles à la surface conduit à écrire les transformées de Fourier $b_{l,q}$ de b_f, où l est le numéro de la couche ($l = f_z$), q un vecteur d'onde à deux dimensions (q_x, q_y) et f_f le vecteur à deux dimensions f_x, f_y) qui détermine la position de f dans un plan parallèle à la surface.

$$b_f = (1/Ns) \sum b_{l,q} \exp\left| i\, \rho_f \cdot q \right| \qquad (3)$$

Cette opération nous permettra de nous ramener à un problème à une dimension (l), q restant fixé, c'est-à-dire à une chaîne linéaire finie.

Nous avons en fait utilisé différentes méthodes d'approximations, selon la gamme de température que nous avons voulu étudier. Une première méthode consiste à considérer l'Hamiltonien comme quasi harmonique. Puis nous avons utilisé des méthodes de Green avec un découplage qui a été a) un découplage R.P.A. [20], b) une méthode de Tyablikov Bogoliubov [26] et Zubarev [27].

1 - L'Hamiltonien quasi-harmonique [12, 13, 14]

L'Hamiltonien exact considéré précédemment quand il est développé selon les opérateurs $b_{l,q}$ contient des termes d'ordre 0, 2 et 4 de ces opérateurs. L'approximation quasi-harmonique consiste à ramener les termes d'ordre 4 à l'ordre 2 en considérant au lieu de $b_f^+ b_f$, sa valeur moyenne $\langle b_f^+ b_f \rangle = n_f$. En effet n_f est une constante de mouvement de l'Hamiltonien considéré et sa valeur ne dépend que de la température. Ceci suppose que l'aimantation moyenne est parallèle à z :

$$\langle S_f^z \rangle = 1 - 2\, n_f \qquad (4)$$

Si l'aimantation à 0°K a une autre direction, nous avons montré qu'en tenant compte de l'anisotropie de surface, l'on prévoit un bouleversement de l'ordre ferromagnétique près de la surface [12]. Le nouvel état d'équilibre, déterminé en minimisant l'énergie libre correspond à une configuration "pseudo-hélicoïdale". Par ailleurs cette configuration est prévisible dans un certain nombre d'autres cas. Elle dépend alors du signe de l'anisotropie de surface et de son intensité. En revenant à l'approximation quasi-harmonique, il faut noter que, de plus, n_f est supposé petit. Ceci limite la validité de cette approximation aux basses températures.

L'approximation faite conduit à séparer les parties de l'Hamiltonien relatives à différents vecteurs d'onde, c'est-à-dire à écrire

$$H = \sum_q H_q \qquad (5)$$

L'indice q est supprimé dans la suite, chaque fois qu'il n'est pas indispensable. Et la partie quasi-harmonique H_q peut s'écrire sous la forme matricielle :

$$H = \overbrace{b_1^+} \quad (B_o)(b_1) \qquad (6)$$

où la matrice B_o est hermitienne. Les éléments $(B_o)^n_m$ ne sont pas nuls que si :

- soit $m = n$
- $m = n \pm 1$

La matrice B_o est donc composée de la grande diagonale et des deux diagonales voisines. Dans cette approche les excitations élémentaires sont les vecteurs propres de B_o, et leur énergie E est telle que :

$$\det (B_o - EI) = 0 \qquad (7)$$

où I est la matrice unité N x N.
L'étude directe de la matrice B_o sera donnée ultérieurement, dans la mesure où toutes les méthodes utilisées se ramènent à la résolution de problèmes aux vecteurs propres pour des matrices semblables à B_o.

2 - Les méthodes de fonctions de Green

De l'Hamiltonien exact nous pouvons déduire les différentes équations aux fonctions de Green du problème, ce que nous donnons en Note . Pratiquement nous avons ici utilisé des méthodes de découplage au premier ordre.

a) Découplage R.P.A.

Dans les équations de Green, on écrit à T = 0°K que $n_f = 0$, ce qui annule les termes d'ordre supérieur. Après avoir effectué une transformation par rapport au temps pour les fonctions de Green, on obtient un système de N équations qui s'écrit matriciellement :

$$(B_1 - E\ I)\ G = 0 \qquad (8)$$

La matrice a une nature semblable à B_1, c'est-à-dire qu'elle est composée de la grande diagonale et des deux diagonales adjacentes. B_o est identique à B_1 quand on écrit $n_f = 0$, c'est-à-dire $S_f = S = 1/2$. I est encore la matrice unité. La résolution de l'équation (8) semblable à la résolution de l'équation (7) détermine [illegible] et la nature des ondes de spin.

b) Découplage à température finie - Méthode de Tyablikov et Bogoliubov [26] et Zubarev [27]

Au lieu de négliger purement et simplement la fonction de Green à deux sites, qui est d'ordre 2, on effectue l'approximation :

$$G_{p,g;f}^{(t-t')} = \langle\langle n_p(t)\, b_g(t) \,,\, b_f^+(t') \rangle\rangle$$

$$= \langle n_p \rangle \langle\langle b_g(t) \,,\, b_f^+(t') \rangle\rangle = \langle n_p \rangle\, G_{g,f}^{(t-t')}$$

Ceci permet encore une fois de linéariser les équations aux fonctions de Green, et une fois les transformations de Fourier faites, l'on obtient l'équation aux $G_{l,m}$ [15] :

[illegible] (10)

Dans cette équation B_2 a la même nature matricielle que B_o et B_1, et exactement $B_2 = B_1$ exprimé en fonction de s_f. Cependant dans les deux méthodes s_f ne dépend pas de la même façon de la température. La détermination des vecteurs propres de B_o permet d'inverser la matrice $A = B - E\,I$ et d'en déduire la représentation spectrale de G lorsqu'on utilise les propriétés analytiques des fonctions de Green. Ces résultats ainsi que le détail du calcul ont été rapportés dans l'article cité en référence 15. A ce point une récapitulation sur les différentes méthodes nous semble utile.

3 - Comparaison entre les différentes méthodes utilisées

L'utilisation de différentes méthodes a été nécessaire parce que tantôt l'une, tantôt l'autre convenait mieux au sujet traité. Ainsi la méthode R.P.A. convenait bien pour traiter des magnons à basse température, tandis que l'Hamiltonien quasi-harmonique permet d'étudier simplement la chaleur spécifique, la résonance ferromagnétique et l'aimantation à moyenne température ($T < T_c/10$). La méthode de Tyablikov établie à l'avantage d'être valable pour une gamme de température très large. Elle permet de montrer la non-uniformité de l'aimantation.

Le classement par domaine de température est le suivant :

Méthode	Domaine de validité
R.P.A.	$T = 0°K$
Ham. quasi harm.	$0°K$ à $T_c/10$
Tyablikov ...	$0°K$ à T_c

La complexité des résultats de la méthode de Tyablikov est notoirement plus grande.

Une remarque essentielle est que toutes les méthodes que nous avons utilisées ne sont valables, sauf à basse température, que pour des fréquences de magnon assez basses, c'est-à-dire pour des longueurs d'onde assez grandes (disons quelques fois la dimension de la maille : a) En effet l'opérateur $b_f^+ b_f$ dépend du temps et si $n_f = \langle b_f^+ b_f \rangle$ n'en dépend pas, c'est que la moyenne effective sur le grand ensemble canonique revient à effectuer une moyenne dans le temps. Ceci indique que $b_f^+ b_f$ contient en fait des termes haute fréquence. Donc au fur et à mesure que la température s'élève, c'est-à-dire que n_f croît, la limite supérieure de validité en fréquence s'abaisse. D'autres représentations ont été données de cette limite [26, 27, 28],

elles consistent en général à introduire une coupure dans les longueurs d'onde représentées par une longueur de cohérence. En particulier, Keffer [28] a visualisé ce fait en disant que les ondes de courte longueur d'onde voient les spins tourner par rapport à leur position à 0°K, mais que sur une longueur d'onde, l'alignement des spins n'est pas modifié. Un mouvement d'ensemble n'affecte pas les ondes de courte longueur d'onde. Une étude plus détaillée est à mener dans le cas d'une surface libre.

4 - *Les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice B*

A chaque matrice B (B_0 ou B_1) est associée une matrice A avec :

$$A = B - E\,I \qquad (11)$$

où E est l'énergie du mode propre cherché. Nous avons, en fait, exprimé E en fonction de x, par le changement de variable :

$$x + 1/x = 1\ (A)_m \qquad (12)$$

où m est le numéro d'une couche centrale telle que m est voisin de N/2. Comme nous l'avons démontré dans les appendices de la référence 15, l'équation aux valeurs propres de la matrice B, en fonction de x, s'écrit :

$$\frac{x^{2N+2}\ e\ (1/x)\ c\ (1/x) - e\ (x)\ d\ (x)}{x^2 - 1} = 0 \qquad (13)$$

Dans cette équation e (x) est un polynome de degré 2p- 1 où p est le nombre de couches affectées par la condition de surface, pour la première surface. De même d (x) est un polynome de degré 2p' - 1, où p est le nombre de couches affectées pour la deusième surface. Nous avons simultanément déterminé les vecteurs propres de la matrice B qui sont à un facteur de normalisation près :

$$b_l^{(r)} = e\,(1/x_r)\; x_r^{l} - e\,(x_r)\; x_r^{-l} \qquad (14)$$

où l'on entend par x_r la $r^{ième}$ racine de l'équation (13), et par l le numéro de la couche considérée. $b_l^{(r)}$ représente l'amplitude de la $r^{ième}$ onde de spin de vecteur d'onde q sur la couche l.

Cependant l'équation (12) a introduit un arbitraire dans la définition de x, puisque le changement $x \to 1/x$ ne change pas le premier terme de l'équation (12). Il est donc possible de restreindre la variation de x à l'intérieur du cercle unité du plan complexe. De plus l'hermiticité de B assure que les énergies sont réelles. Par conséquent x est soit réel, soit de module unité. Enfin, la valeur x = 0 est une valeur singulière qui correspond à une énergie infinie et à une anomalie dans l'équation (14). Le classement selon les valeurs de x des modes s'en suit :

$\lvert x\rvert = 1$	Ondes de volume	
x réel	$0 < x < 1$	Ondes de surface : acoustique
	$-1 < x < 0$	Ondes de surface : optique

La signification physique des différents cas est en effet éclairée lorsque l'on prend le logarithme des équations (13) et (14). L'on pose alors $x = e^{i\theta}$, où θ est réel si $|x| = 1$,

et a une partie imaginaire non nulle ψ si x est réel.

L'on réécrit alors les équations (13) et (14) sous la forme :

$$(N+1)\,\theta = \phi + r\,\pi \qquad (15)$$

avec $$\exp(2i\phi) = \frac{e(x)\;d(x)}{e(1/x)\;d(1/x)} \qquad (15\text{-a})$$

et $$b_1^{(r)} = C_2 \sin(l\,\theta^{(r)} - \phi_1^{(r)}) \qquad (16)$$

avec $$\exp(2i\,\phi_1) = \frac{e(x)}{e(1/x)} \qquad (16\text{-a})$$

Les ondes de volume ont un comportement "trigonométrique" tandis que les ondes de surface ont un comportement "hyperbolique" qui tient compte des réflexions sur les deux faces [30]. Une onde de surface "optique" [20] correspond à des déviations de spin, opposées dans deux couches voisines. De plus, ces formules introduisent les déphasages ϕ_1 et ϕ_2 dus aux deux surfaces.

Le changement de nature d'une onde de surface qui devient une onde de volume a été étudié [15] lorsque N varie et que la condition de surface demeure inchangée; ce changement a lieu de façon continue.

L'étude des effets sur les magnons de la condition de surface se ramène à l'étude des différents polynomes e(x) possibles, car l'on déduit de e(x), ϕ, θ, l'énergie et la nature des ondes de spin. Enfin une fois les vecteurs propres déterminés, la matrice unitaire M qui permet de diagonaliser A et B, et par conséquent de calculer A^{-1}, est entièrement connue.

C - CONTRIBUTION DE LA CONDITION DE SURFACE A DES EFFETS DE VOLUME : CONFIGURATION MAGNETIQUE PRES DE LA SURFACE - MODES LOCALISES A DEUX DIMENSIONS - AIMANTATION - CHALEUR SPECIFIQUE

Nous avons classé ici différents types de résultats : la détermination de la configuration spatiale de l'ensemble des moments magnétiques, l'existence de modes magnétiques strictement localisés dans deux dimensions, l'aimantation globale d'un échantillon et la chaleur spécifique magnétique.

1 - *Les configurations magnétiques à basse température*

Lorsqu'on minimise l'énergie libre du système pour déterminer la configuration magnétique, on obtient une série d'équations. Ainsi, pour un ferromagnétique d'Heisenberg pur dans le volume, la condition sur les spins S_n de la $n^{ième}$ couche, s'écrit [24] :

$$\vec{S}_{n+1} + \vec{S}_{n-1} \;/\!/\; \vec{S}_n \qquad (17)$$

Cette équation montre que l'ordre ferromagnétique est relativement déformable, et que l'équation écrite pour les termes de surface détermine la nature de cet ordre. Ainsi, il est bien connu que l'antiferromagnétisme a lieu quand le couplage d'échange J_2 avec les seconds voisins est assez fort et négatif, de telle sorte qu'il tend à entraîner l'opposition des spins sur des sites distants de $a\sqrt{2}$.

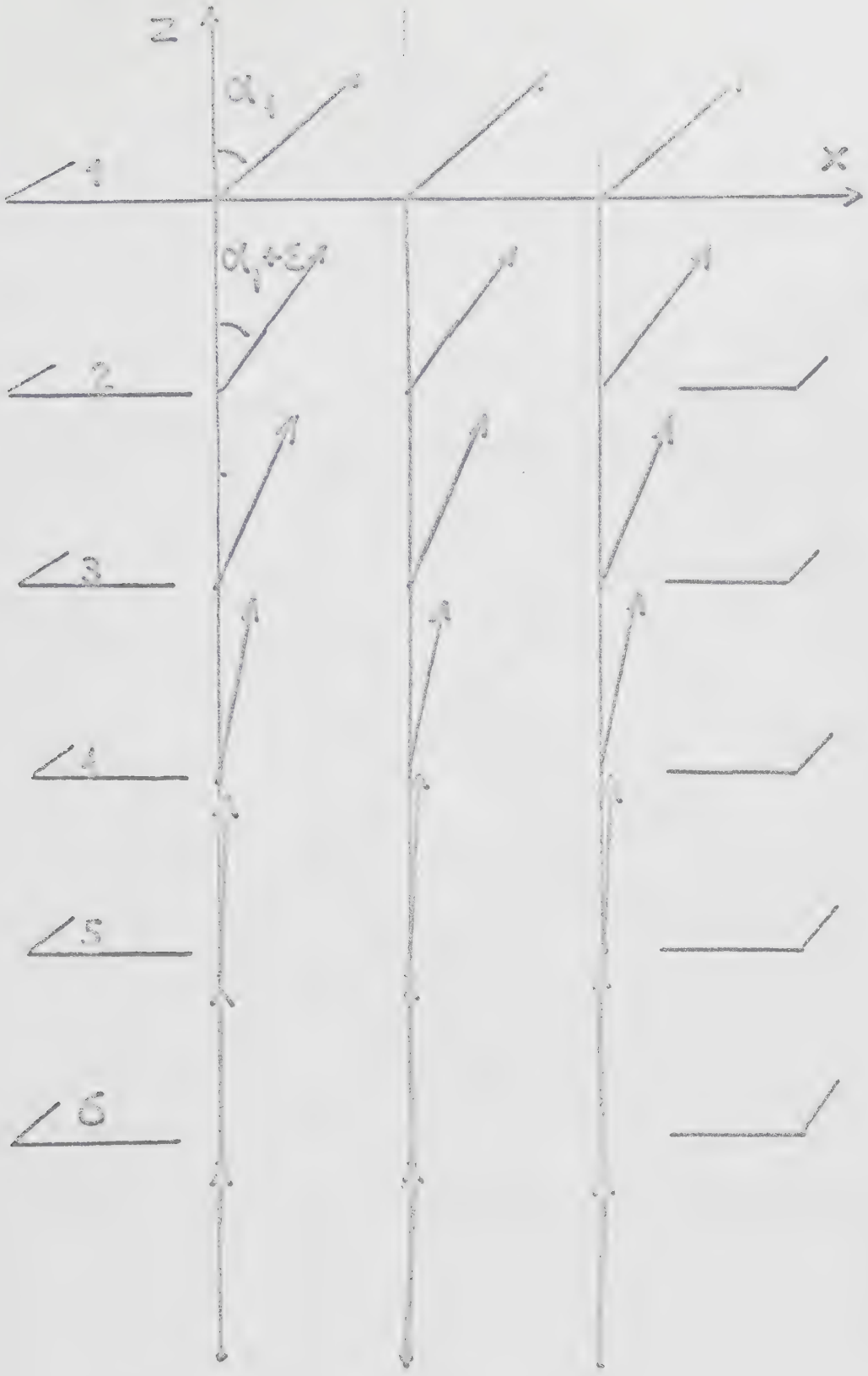
Nous avons, par ailleurs[12], montré que la présence de l'anisotropie de surface $I_{f,g}$, peut aussi induire un

nouvel arrangement, sous la seule condition que $I_{f,g}$ soit négatif, et sans restriction d'intensité. Cet arrangement a été appelé pseudo-hélicoïdal, car en fait il s'atténue dans le volume du fait de l'anisotropie de volume. L'existence de cette configuration se retrouve directement sur le spectre de magnon du ferromagnétique parfait puisque dans ce cas, on s'attend à obtenir des énergies de magnon négatives. Bien entendu quand on tient compte de l'arrangement pseudo-hélicoïdal, cette anomalie d'énergie négative disparaît. Cet effet doit mesurer essentiellement le rapport entre l'anisotropie de volume et l'anisotropie de surface. Il est probablement détectable par diffusion d'électrons lents pour des antiferromagnétiques.

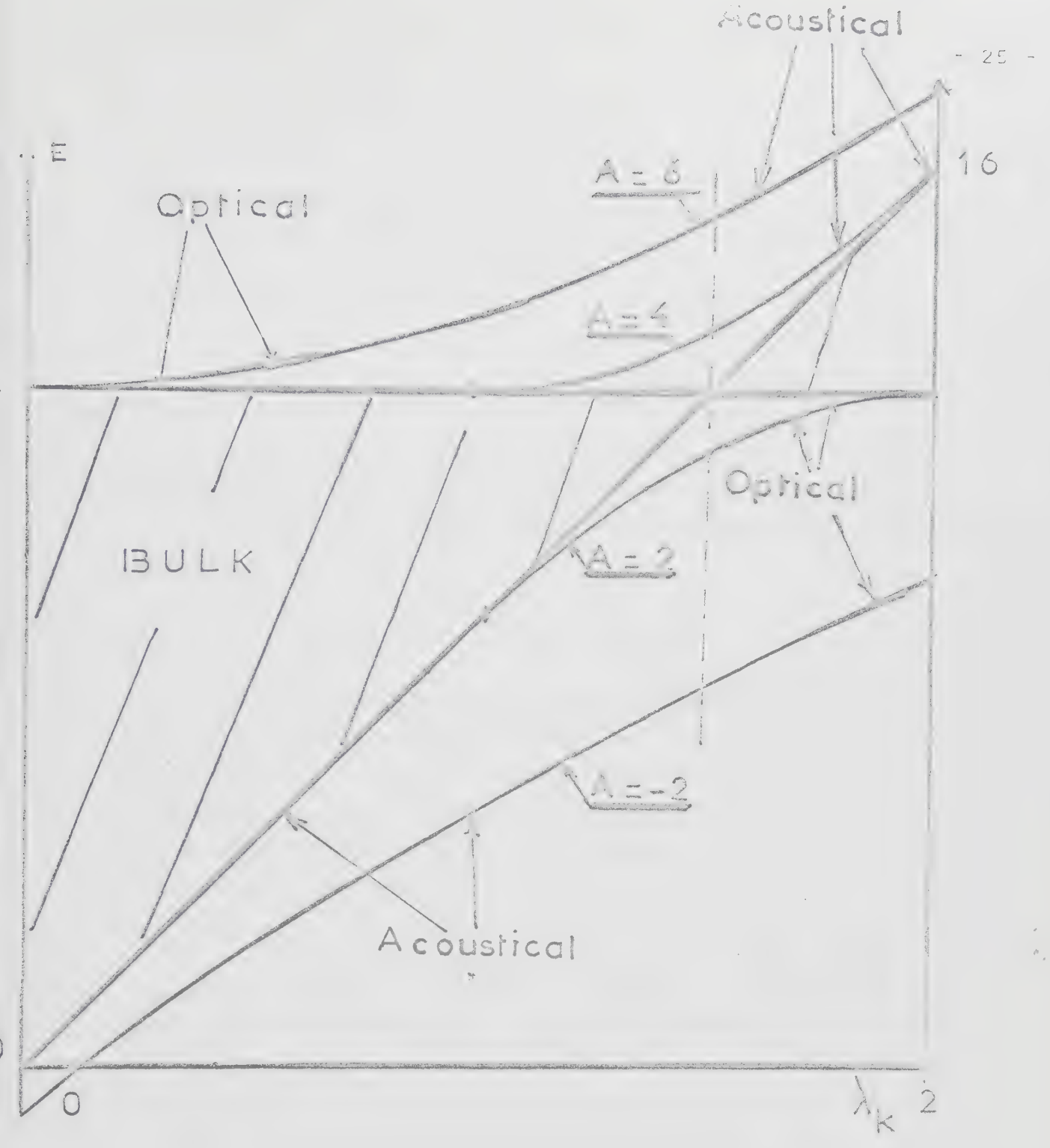
2 - *Les modes localisés à deux dimensions*

Le résultat exposé dans l'équation (17) exprime une propriété du couple agissant sur le moment magnétique d'un spin de la $n^{ième}$ couche, c'est-à-dire qu'il détermine aussi des propriétés dynamiques et, par exemple, les magnons. C'est le sens de l'étude proposée par Sparks [31] pour les magnons, étude qui est en accord complet avec l'approximation R.P.A. Lorsqu'on tient compte à la fois d'un couplage d'échange pour les seconds voisins J_2 et pour les premiers voisins, on s'aperçoit que, pour une certaine valeur du vecteur onde q_0 qui dépend de (J_1/J_2), la valeur de ce couple s'annule. Ceci signifie que l'on observe alors des modes strictement localisés dans deux dimensions [13]. Des observations sont possibles par diffraction d'électrons lents, diffraction de neutrons ou diffraction aux rayons X.

Un des centres d'intérêt des calculs faits dans ces deux cas a été de discerner les effets des différents couplages. Ces effets se distinguent bien. Particulièrement



Un exemple d'arrangement pseudo-hélicoïdal.
Dans la première couche, l'écart par rapport au volume est α_1,
dans la $n^{ième}$ $\alpha_1 + n\varepsilon$ (Ref. 14)



Un spectre des ondes de spin : les courbes E (λ_k) quand (J_2/J_1) = 1/2
Une étude des ondes de spin de surface est donnée quand A varie.
La transition du mode localisé à deux dimensions apparaît au changement de nature optique → acoustique. (Ref. 13).

le rôle de l'anisotropie sur les propriétés macroscopiques est important, même si les coefficients d'anisotropie sont faibles.

3 - *Mesure d'aimantation globale : Basse température*

A basse température l'aimantation est presque égale à sa valeur à température nulle et l'approximation n_f petit peut être faite. Dans ce cas l'aimantation globale M devient :

$$M = N N_s - 2 \sum_{r,q} n (E_{r,q}) \qquad (18)$$

où n (E) est le facteur de Bose Einstein relatif à l'énergie de magnon E et à la température T. Cette formule classique [32, 34] conduit à des résultats qui dépendent fortement du spectre d'énergie des magnons pour les petits r et q, c'est-à-dire les grandes longueurs d'onde. Cet effet est même spectaculaire. Ainsi, nous avons montré que :

1) Si le mode uniforme est un mode propre

lorsqu'on effectue la sommation dans l'équation (18), on aboutit à une divergence et, par conséquent, il n'y a pas de ferromagnétisme pour un échantillon à trois dimensions fini. Cependant, il existe une anisotropie de surface qui interdit que le mode uniforme soit un mode propre. Donc le ferromagnétisme à trois dimensions n'existe que grâce à l'anisotropie de surface.

2) Des raisonnements analogues dans les autres dimensions montrent que le *ferromagnétisme à deux dimensions* peut exister quand les autres termes d'anisotropie sont de signes convenables.

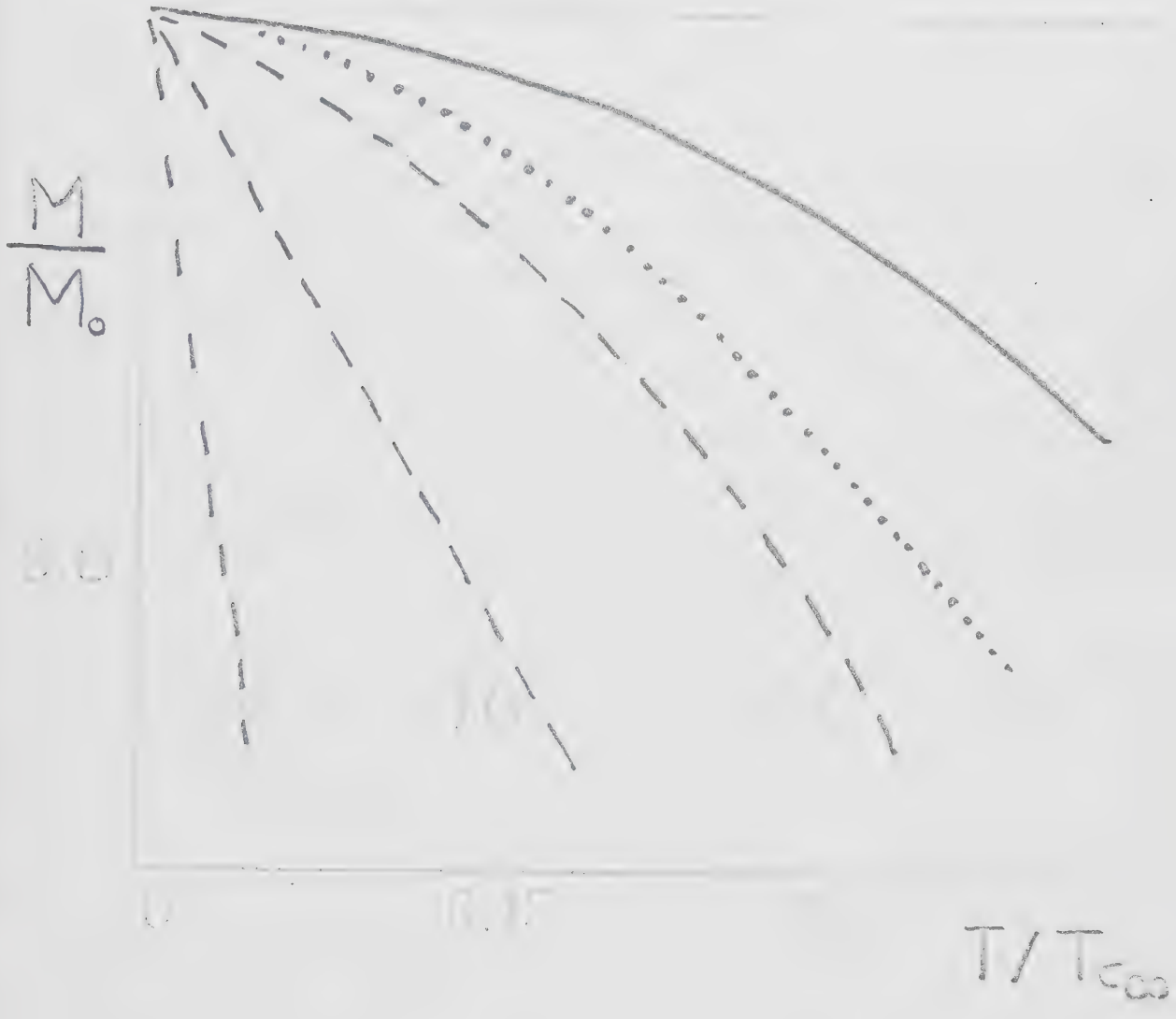


FIGURE I

L'aimantation en fonction de la température est donnée en fonction du nombre de couches indiqué par un nombre placé à côté de la courbe correspondante. La courbe d'aimantation en volume (Dyson) est tracée en pointillé. Les courbes de Klein-Smith sont représentées en tirets. Dans un cas de condition de surface "dure", le résultat est tracé en plein. (Ref. 15).

3) Les hypothèses de Klein-Smith [32], Döring[33], Corciovei[34] pour lever cette divergence, sont assez artificielles. En particulier, elles ne tiennent aucun compte de *la condition de surface*. En effectuant ces calculs dans un cas particulier de condition de surface [14, 15], nous avons trouvé une variation de l'aimantation avec la température très différente de celle trouvée précédemment. Surtout, le rôle de l'épaisseur qui fait beaucoup varier ces courbes, est, dans ce cas particulier, de peu d'importance. Nous donnons ces résultats dans la Figure 1.

A titre de comparaison des spectres d'énergie de magnons, nous donnons dans les figures différents spectres obtenus par E. Gallais et moi-même à partir de l'équation (11) pour N = 4. Les conditions de surface y sont indiquées.

Nous avons fait ces calculs d'aimantation en prenant comme représentation du spectre d'énergie des magnons :

$$Er = D\, q^2 + D_r \qquad (19)$$

ou

$$Er = D\, \lambda_q + D_r \qquad (19\text{-a})$$

avec $D = 2\, J\, S\, a^2$, $D_r = D\, \theta_r^{(0)2}$. L'indice r numérote les N modes classés pour q = constante, tandis $\theta_r^{(0)}$ est la phase du $r^{ième}$ mode considéré pour q = 0. C'est une approximation pour les modes de grande longueur d'onde.

Pratiquement le résultat des mesures d'aimantation à température variable est la mesure de D, c'est-à-dire la mesure de l'intégrale d'échange J. Or les résultats expérimentaux [35, 37] montrent que le J mesuré est plus faible que celui déterminé par d'autres expériences (dans un rapport 1/4 à 1/2. Une comparaison avec les spectres donnés dans les figures 2 à 5 montre [illegible]

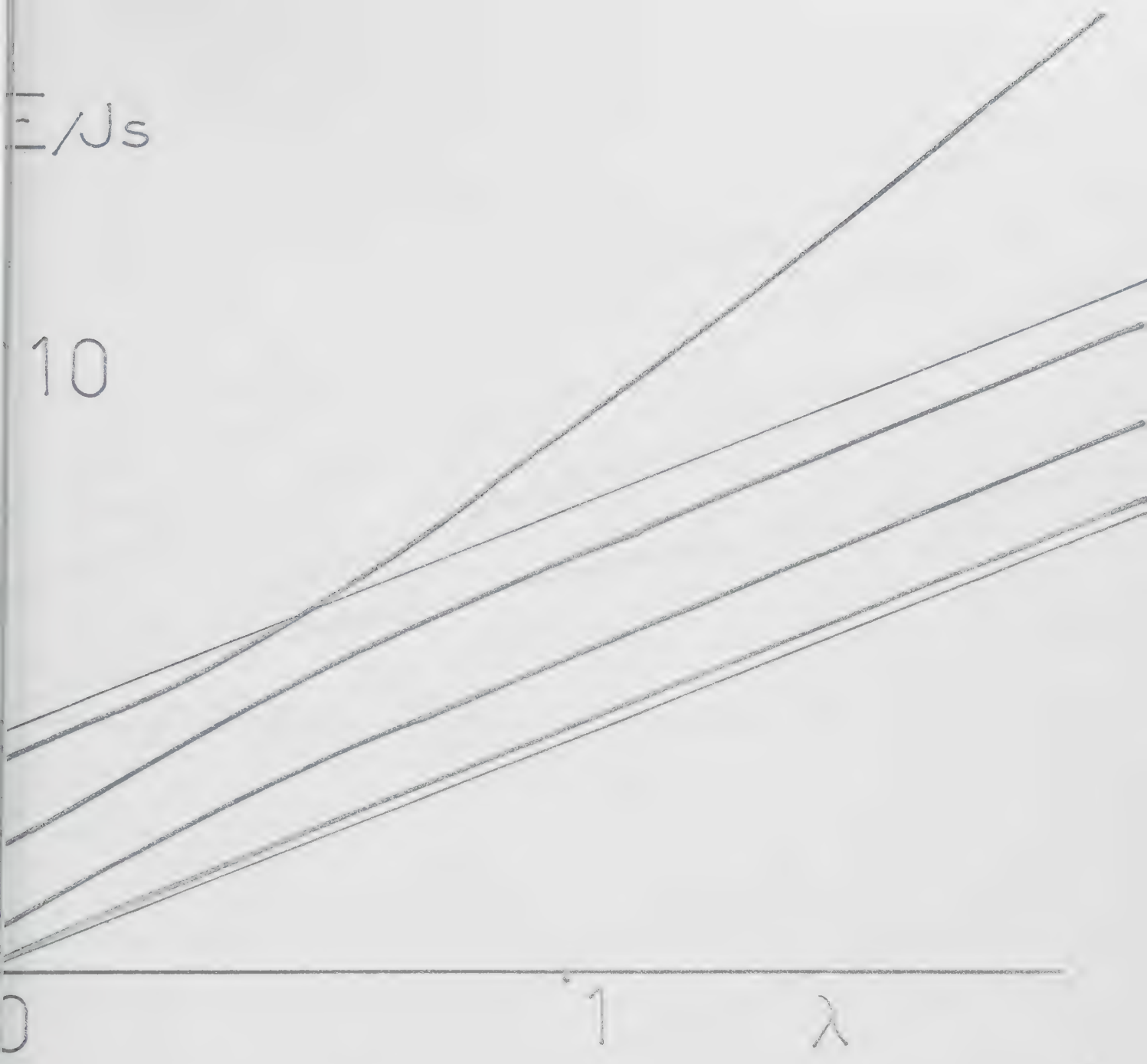
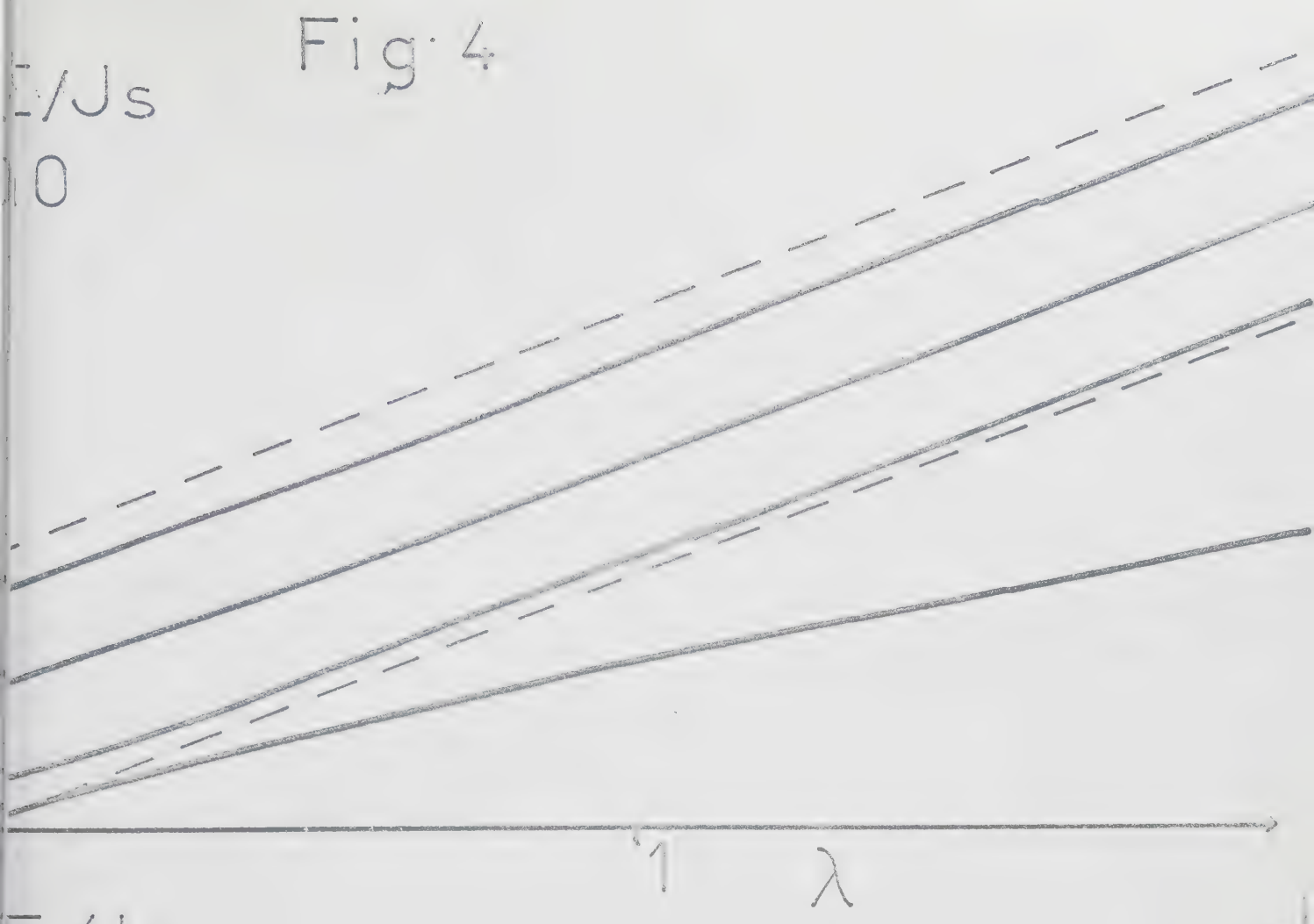


Fig 2

Figure 2 - Le spectre d'énergie des ondes de spin quand $J_2 = 0$,
$N = 4$, $\varepsilon_{//} = 2$, $\varepsilon'_{//} = 1$, $A = A' = 0$
Le mode uniforme est permis ($E = 0$ $\lambda = 0$).
La transition mode de surface → mode de volume quand λ varie a lieu de façon continue - Résolution numérique.
Les traits légers représentent les limites du spectre de volume ($x = 1$, $x = -1$).

Fig 4



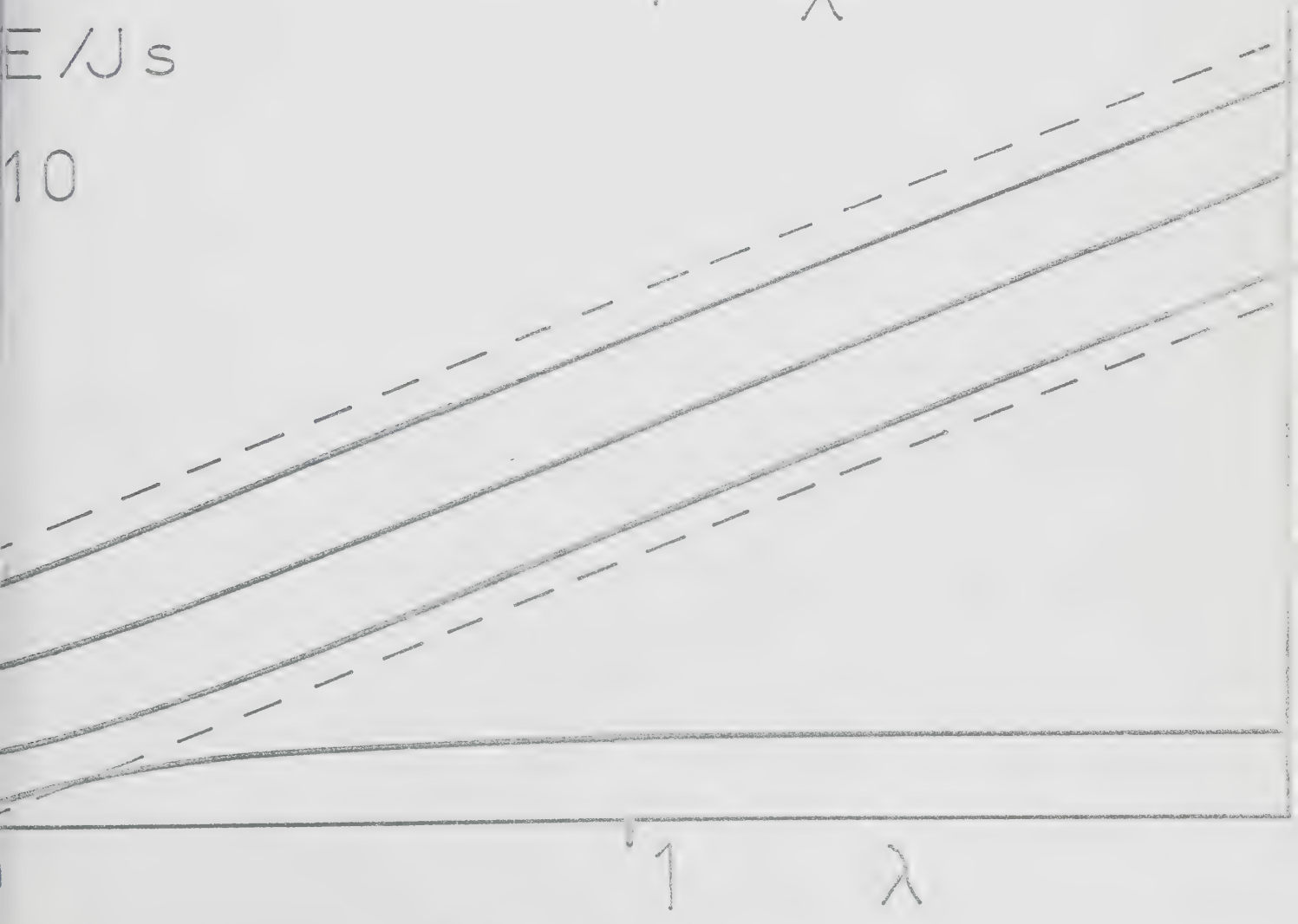


Fig 3

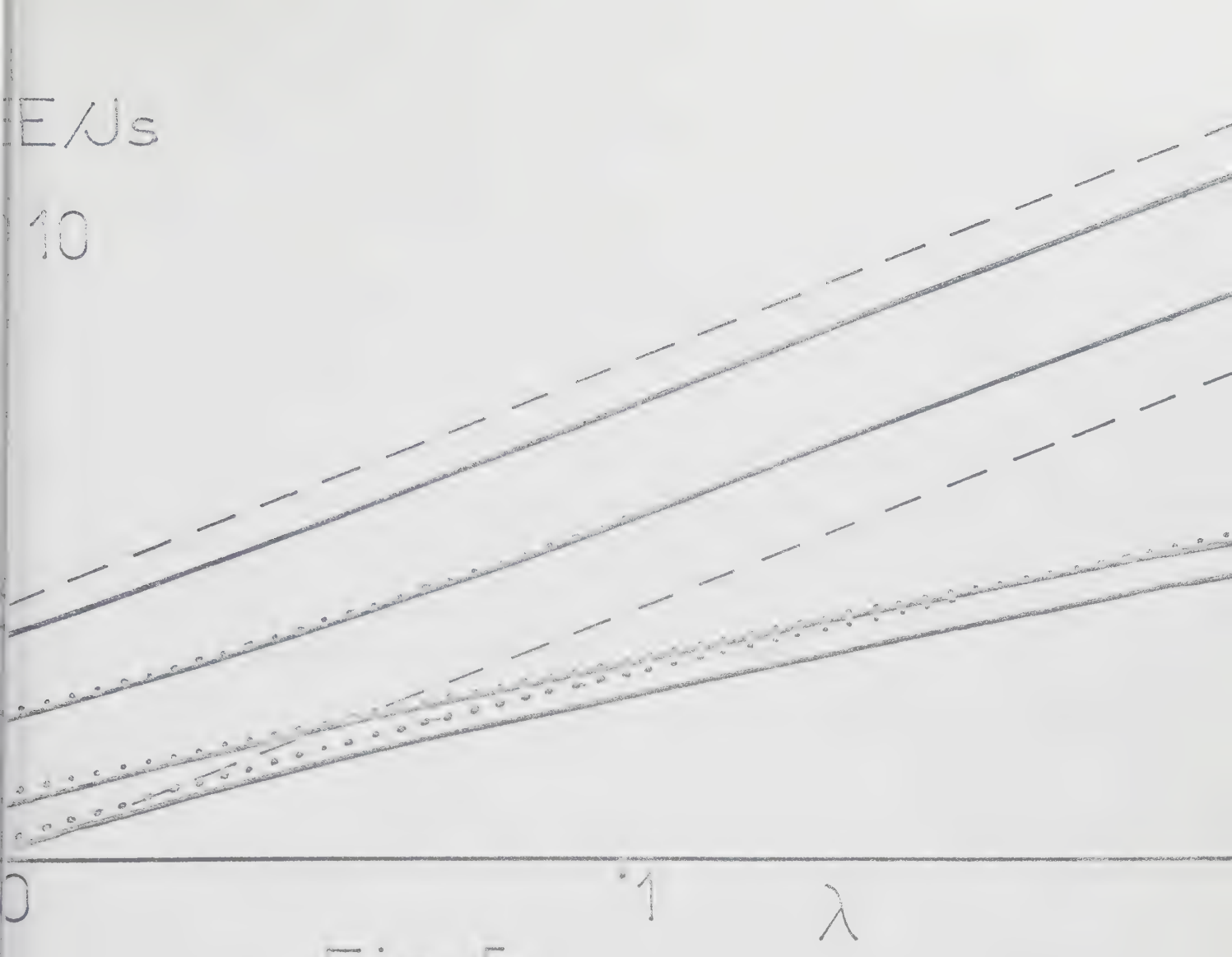


Fig. 5

Fig. 3, 4, 5 - Le spectre des ondes de spin quand N = 4.
Les traits interrompus représentent les limites du spectre de volume (x = 1, x = - 1).

Figure 3 $\varepsilon_{//} = 0$, $\varepsilon'_{//} = 1$, $A = A' = 0,5$
Il existe un gap dans le spectre d'excitation.

Figure 4 $\varepsilon_{//} = 0,5$ $\varepsilon'_{//} = 1$, $A = A' = 0$
Le mode uniforme est permis

Figure 5 Nous avons représenté sur le même graphique :
- en trait plein $\varepsilon_{//} = \varepsilon'_{//} = 0,5$, $A = 0,5$ $A' = 0$
- et en pointillé $\varepsilon_{//} = \varepsilon'_{//} = 0,5$, $A = A' = 0,5$

Seules les deux branches inférieures sont déplacées par cette modification de l'anisotropie de surface.

qu'on mesurerait ainsi uniquement le terme d'échange à la surface. Ce dernier résultat n'a pas encore été publié car il nécessite encore quelques calculs.

Un autre résultat particulièrement simple et déjà prévu serait la mesure du gap d'énergie d'excitation des magnons due à l'anisotropie de surface. Une mesure d'aimantation à très basse température doit, en effet, donner une variation d'aimantation ΔM en $\exp(-D_1/T)$ ce qui permet une mesure de D_1.

Il faut signaler qu'il existe différentes méthodes de mesure :

a) Mesures directes de l'aimantation globale. Type méthode de Gouy.

b) Mesure de l'aimantation locale. Ce sont des mesures de champ hyperfin, et elles peuvent être faites par R.M.N., par effet Mössbauer, etc...

La gamme de température est en fait très large $(0, T_c)$ et permet la réalisation d'autres expériences.

Les mesures du type b devraient permettre de plus de tester les résultats concernant la non-uniformité de la distribution de l'aimantation, quand la profondeur d'implantation des "témoins" est susceptible d'être changée.

4 - *Les mesures de chaleur spécifique*

Nous nous sommes limités ici au cas des basses températures et avons utilisé l'expression quasi harmonique de l'Hamiltonien pour ce calcul. L'énergie s'écrit sous la forme :

$$U = U_0 - \sum E_{r,q}\, n(E_{r,q})$$

où n (E) signifie toujours la distribution de Bose Einstein pour l'énergie E et la température T. Les mêmes remarques, les mêmes calculs qu'au cas précédent s'appliquent. L'on effectue l'intégration sur les q, puis la sommation sur les r. Le résultat est :

$$U. U_0 = \sum_r |U_{1,r} + U_{2,r}| \qquad (20)$$

avec :

$$U_{1,r} = T^2/D \exp(- D_r/T) \Phi(\exp(-D_r/T)$$
$$U_{2,r} = - T (D_r/D) \mathrm{Ln} (1 - \exp(- D_r/T) \qquad (21)$$

où D est écrit pour $D_{1,r}$, D_r pour $D_{2,r}$ et Φ désigne une fonction spéciale dans la notation d'Erdelyi [38].

Les résultats sur la chaleur spécifique magnétique sont difficilement observables car on enregistre expérimentalement les effets d'autres causes de chaleur spécifique en même temps. Le point important est qu'à basse température nous prédisons un effet de gap dû à l'anisotropie de surface. En ne retenant que le terme pour r = 1, on obtient pour la chaleur spécifique à très basse température [14] :

$$C(T) = (\pi/2N^2) |(D_1/T) + 1| \exp(-D_2/T) \qquad (21\text{-a})$$

Ceci devrait permettre pour des films minces, par l'intermédiaire de la mesure de D_1, la déduction de la valeur de l'anisotropie de surface.

D - INFLUENCE DES CONDITIONS DE SURFACE SUR LA RESONANCE FERROMAGNETIQUE

1 - Détection des magnons

Certaines expériences peuvent mettre en évidence les magnons : ce sont des expériences du type "collision" ou "désintégration". Une similitude formelle les unit. Il s'agit, si la particule incidente est un électron, de la diffusion aux électrons lents (diffusion inélastique),

- si la particule incidente est un neutron, de la diffusion aux neutrons thermiques,
- si la particule incidente est un photon, de la résonance ferromagnétique.

Cependant les potentiels d'interaction, comme les moyens expérimentaux, sont dans chaque cas très différents. La profondeur de pénétration de ces particules, comme leur section efficace de diffusion inélastique avec création de magnons sont très différentes.

Pour les électrons lents, comme pour les neutrons, la mesure doit être indirecte. Il faut utiliser la polarisation des faisceaux incidents et émergeant pour éliminer les résultats dus aux phonons et cela nécessite de plus des filtres précis.

Une des difficultés d'utilisation des neutrons pour l'étude des films minces est la nécessité de disposer d'intensité incidente suffisamment forte pour obtenir des résultats significatifs.

Par contre, les mesures de résonance ferromagnétique sont devenues relativement classiques depuis Jarret et Waring [39], et Seavey et al [40, 41].

C'est donc plus particulièrement à la résonance ferromagnétique sur des films minces que nous nous sommes intéressés.

2 - *La résonance ferromagnétique*

Ce qui nous préoccupe essentiellement ici est la mise en évidence des effets sur le spectre des magnons de la "condition de surface"; cela nous amène à faire des simplifications notoires dans le traitement des magnons comme dans le traitement de l'interaction photon-magnon.

1) Le solide - Nous utilisons l'hamiltonien défini précédemment, c'est-à-dire que nous négligeons les effets dipolaires, et d'autres effets annexes comme la magnétostriction. Les effets dipolaires donnent une contribution importante pour les grandes longueurs d'onde seulement : donc on peut en tenir compte en première approximation pour des films assez minces en introduisant simplement un terme statique de champ démagnétisant, ce qui translate le spectre des magnons suivant l'axe des énergies. Enfin le caractère plus ou moins conducteur des matériaux peut donner lieu à des termes d'échange pour des couples de sites éloignés, ce que nous négligeons aussi.

2) L'interaction entre le champ radiofréquence et les magnons - Nous supposons que cette interaction est de type Zeeman, et qu'elle est suffisamment faible pour que l'atténuation de l'onde radiofréquence soit négligé. De plus, nous supposons que le champ se propage instantanément dans le solide . L'Hamiltonien d'interaction s'écrit alors sous la forme :

$$H_{int} = \sum_f \mu_B \, h(t) \, S_f^x \qquad (22)$$

où le champ radiofréquence h (t) a la direction x.
L' Hamiltonien quasi-harmonique des magnons permet de déterminer les excitations élémentaires obtenues par un processus du premier ordre et de calculer les intensités I_f :

$$I_e = | \langle e | H_{int} | f \rangle |^2 \qquad (23)$$

où f désigne le mode fondamental, et e l'état excité considéré.

On déduit immédiatement des équations (22) et (23) une règle de sélection. En effet $\sum_f S_f^x$ ne s'exprime qu'en terme de magnons à q = 0.
Donc seuls les magnons à q = 0 peuvent contribuer à la résonance ferromagnétique. De plus, il faut remarquer que l'Hamiltonien d'interaction est l'opérateur création du mode uniforme. En effet $\sum_f S_f^x = \sum_1 (b^+_{1,0} + b_{1,0})$.

Donc si *le mode uniforme est un mode propre*, il est le *seul* mode à donner un signal d'absorption. Par contre si le mode uniforme n'est pas un mode propre, les intensités relatives à chaque mode sont simplement $|\langle e | u \rangle|^2$, où u désigne le mode uniforme. La conclusion d'après les résultats expérimentaux est claire : le mode uniforme n'est pas un mode propre, ce qui démontre l'existence d'une anisotropie de surface $I_{f,g}$ non nulle.

Certaines études restent à ce point à faire. Il faut vérifier l'existence des ondes de surface, puis les comparer aux ondes de volume. Enfin, il faut envisager les expériences à température non nulle.

Ondes de Surface - Ondes de Volume

Pour envisager la mise en évidence expérimentale des ondes de surface, deux méthodes sont possibles.

a) Comparer les deux types d'onde quand on fait varier l'épaisseur N de l'échantillon, alors que la condition de surface reste identique. Expérimentalement, c'est possible.

b) Comparer les deux types d'onde pour des échantillons de même épaisseur, mais de condition de surface différentes.

La méthode a donne des résultats quantitatifs. Nous avons montré qu'une onde de surface est peu sensible à la variation du nombre de couches (en e^{-N}), tandis qu'une onde de volume y est fortement sensible (en N^{-2}). La méthode b plus directe, suppose une définition de la condition de surface, à la fois pratique et théorique, qui n'est pas atteinte.

En conclusion, nous pensons, d'après le calcul des positions et des intensités des raies, que certaines raies citées comme associées au mode uniforme, étaient associées à des ondes de spin de surface. L'application de la méthode a décrite dans la référence 15 permettrait d'en juger. De plus, on peut artificiellement provoquer l'existence d'ondes de spin de surface par des dépôts supplémentaires convenables.

Intensité et position des raies

Nous avons déjà rappelé le principe de calcul dans le paragraphe précédent. Si l'on appelle I_l, l'intensité du l-ième mode (l = 1 ... N), et I_s l'intensité du mode de surface de profondeur de pénétration d, l'on obtient, lorsqu'on néglige les déphasages

$$\frac{I_l}{O_s} = 0,05 \cdot \frac{N}{dl^2} \quad \text{quand} \quad d << N$$

et $$I_l/I_s = 1,75/l^2 \quad \text{quand} \quad d = N$$

Les intensités associées aux modes de surface sont tout à fait comparables aux intensités des premiers modes de volume, ce qui peut expliquer qu'on ait pu observer des raies de résonance dues aux ondes de spins de surface sans qu'elles aient été identifiées.

Les positions des raies sont définies d'après les énergies des magnons, déjà rappelées.

Il est important de montrer ici que ces deux mesures d'intensité et de position sont relatives à une même quantité : le déphasage ϕ. Il serait d'ailleurs fort utile de pouvoir reconstruire d'après l'expérience les courbes $\phi(\theta)$, et d'en déduire les paramètres exacts de la condition de surface.

Le rôle de la température

Nous pouvons aisément prévoir divers effets qui ont déjà été observés. Premièrement lorsque la température augmente depuis 0°K, l'aimantation globale diminue (en T^3) ce qui donne lieu à une diminution de l'intensité des signaux [40]. Cette diminution signifie que le système magnétique a une probabilité non négligeable de se trouver dans un état excité. La formule (23) montre qu'alors on peut observer une transition avec absorption de magnon. Ceci explique l'apparition de raies symétriques par rapport à la raie virtuelle du mode uniforme [42]; un calcul détaillé reste à faire. Pour ceci la représentation par l'Hamiltonien quasi-harmonique [14] est suffisante et appropriée.

Deuxièmement, l'apparition de la non-uniformité de distribution de l'aimantation modifie le spectre des énergies des ondes de spin. Ce calcul a été fait à l'aide de la méthode de Tyablikov-Bogoliubov [26]. Dans certains cas définis par leur condition de surface à 0°K, nous avons montré que le nombre des ondes de spin de surface doit

augmenter avec la température. C'est le cas des surfaces "molles". Pour celles-ci l'aimantation est plus faible à la surface qu'en volume, et cet écart se maintient sur une grande plage de température (jusqu'à $T_c/2$ au moins). D'un autre côté, nous avons aussi mis en évidence des conditions de surface où l'aimantation de surface doit se maintenir jusqu'à une température élevée. C'est le cas des surfaces "dures". Pour celles-là, l'aimantation est plus forte à la surface qu'en volume et l'écart se maintient aussi sur une large plage de température. Ceci nous paraît important expérimentalement. De plus la température de Curie de ces échantillons doit dépendre de leur état de surface, ce qui devrait faire l'objet d'une prochaine étude.

2ème PARTIE

LA CATALYSE MAGNETIQUE

DANS LA CONVERSION ORTHO-PARA DE L HYDROGENE

INTRODUCTION

Depuis l'article de E. WIGNER [43], et les vérifications expérimentales et théoriques d'un certain nombre d'auteurs [44-50] l'on sait que la conversion ortho-para de l'hydrogène peut, dans certaines conditions, être due à un processus magnétique. En effet, la transition ortho-para est normalement interdite, mais en présence d'un champ magnétique inhomogène, cette transition devient possible. C'est le point essentiel mis en évidence par E. WIGNER. Cependant le problème de la conservation de l'énergie demeure. Car le processus invoqué par WIGNER (collisions brèves) a justement l'avantage d'échapper à cette obligation.

Une deuxième étape dans cette étude de la catalyse magnétique a été l'interprétation de la conversion ortho-para par l'effet résonnant, interprétation due à E. ILISCA [1,2]. Dans ce processus, la conservation de l'énergie est assurée en même temps que la levée de l'interdiction de la transition par les magnons du catalyseur. Ce processus est très intéressant, mais il semble que la conservation de l'énergie puisse être assurée aussi par d'autres mécanismes.

Le but de ce travail est en effet de montrer que l'interaction de la molécule et des vibrations du reseau est différente quand la molécule est dans l'état ortho ou dans l'état para, et d'en déduire que cette interaction peut apporter ou absorber tout ou partie de l'énergie nécessaire à la transition. Il est clair que ce qui vient d'être proposé pour les vibrations du réseau, peut l'être pour chacune des excitations élémentaires du réseau (excitons, plasmons, magnons ...). Nous appelons "effet assisté" un tel processus, et dans ce travail nous nous sommes limités à l'effet assisté par des phonons. En effet, pour un catalyseur isolant, les

forces d'adsorption qui sont essentiellement des forces de Van der Waals, couplent la molécule adsorbée aux vibrations du réseau, et éventuellement aux excitons. Dans la mesure où nous nous intéressons à des cas d'énergie d'adsorption faible (physisorption), le couplage aux phonons doit l'emporter nettement. Ceci nous ramène à un problème de dynamique du réseau, où le réseau est perturbé par la présence d'une molécule adsorbée. Un point de comparaison avec les problèmes de dynamique du réseau en présence de défauts ponctuels s'impose.

1) Cette perspective permet d'utiliser l'analogie avec les nombreux travaux effectués dans ce domaine, et dont une bonne revue a été donnée par A.A. MARADUDIN [51, 52]. Parmi les effets analogues, on peut citer [53], l'effet Mössbauer, l'absorption optique des centres colorés, les propriétés optiques des cristaux à défaut ponctuel, la relaxation magnétique par des phonons, etc... Cette analogie a un double sens. D'une part, elle nous permet de reprendre des calculs déjà effectués. D'autre part, elle définit tout un programme d'étude de la catalyse par des méthodes qui ne sont pas spécifiquement des méthodes d'étude des surfaces, mais qui sont des méthodes de mesure (indirectes) de la dynamique du réseau. Cette optique qui nous semble très intéressante, n'est cependant pas le but que nous nous fixons ici.

2) Il faut aussi et surtout tenir compte de ce qui est spécifique aux défauts adsorbés. En évitant provisoirement une étude détaillée de la structure (sites, nombre de couches adsorbées, degré de complétion des couches adsorbées), il nous apparaît cependant clairement que le pseudo-potentiel dans lequel se trouve la molécule adsorbée a une profondeur faible et une forme fortement dissymétrique [54]. Nous parlons ici de pseudo-potentiel, puisque ce "potentiel" dépend de façon interne de la position de la molécule. Le résultat est que la molécule adsorbée peut assez facilement, à tout instant,

s'échapper, puis être repiégée. Ce point nous paraît essentiel. En d'autres termes, la distinction entre les trois stades : adsorption, réaction et désorption, est difficile, au moins pour la physisorption.

Pour décrire ce point difficile, nous avons utilisé une méthode simple de représentation de ce problème à N+1 corps, où le $(N+1)^{ième}$ est la molécule adsorbée, en attribuant des poids statistiques aux différentes configurations. Il est clair que cette méthode souffre un peu de sa simplicité, et nous nous proposons de faire une étude plus détaillée en utilisant des méthodes plus fines, ultérieurement. Néanmoins, le résultat obtenu est l'interprétation de la loi de compensation observée en catalyse depuis longtemps.

La loi de compensation signifie que pour une série de catalyseurs (soit catalyseurs de composition chimique identique, mais de préparation de surface différente, soit catalyseurs de composition chimique voisine), il existe une température T_h où la vitesse de conversion ne dépend pas du catalyseur utilisé [55]. Cette température T_h est caractéristique de la famille de catalyseurs utilisée. Deux tentatives d'interprétation existent déjà : 1) *Le modèle à plusieurs sites* [56, 57]. Il semble assez peu généralisable, et ne donne qu'un équivalent mathématique aux courbes observées. 2) *Un effet tunnel électronique* (Born, Franck et Weisskopf)[58]. Ceci ne peut s'appliquer au cas des catalyseurs isolants.

L'interprétation que nous donnons tient à ce que, dans une première partie, nous montrons que plus l'adsorption est forte, plus l'énergie d'activation est élevée, c'est-à-dire moins la réaction est possible à basse température. D'autre part, il est facile de montrer que plus l'adsorption est forte, plus la réaction est probable, c'est-à-dire qu'elle a un facteur de phase élevé. Ces deux propriétés se compensent

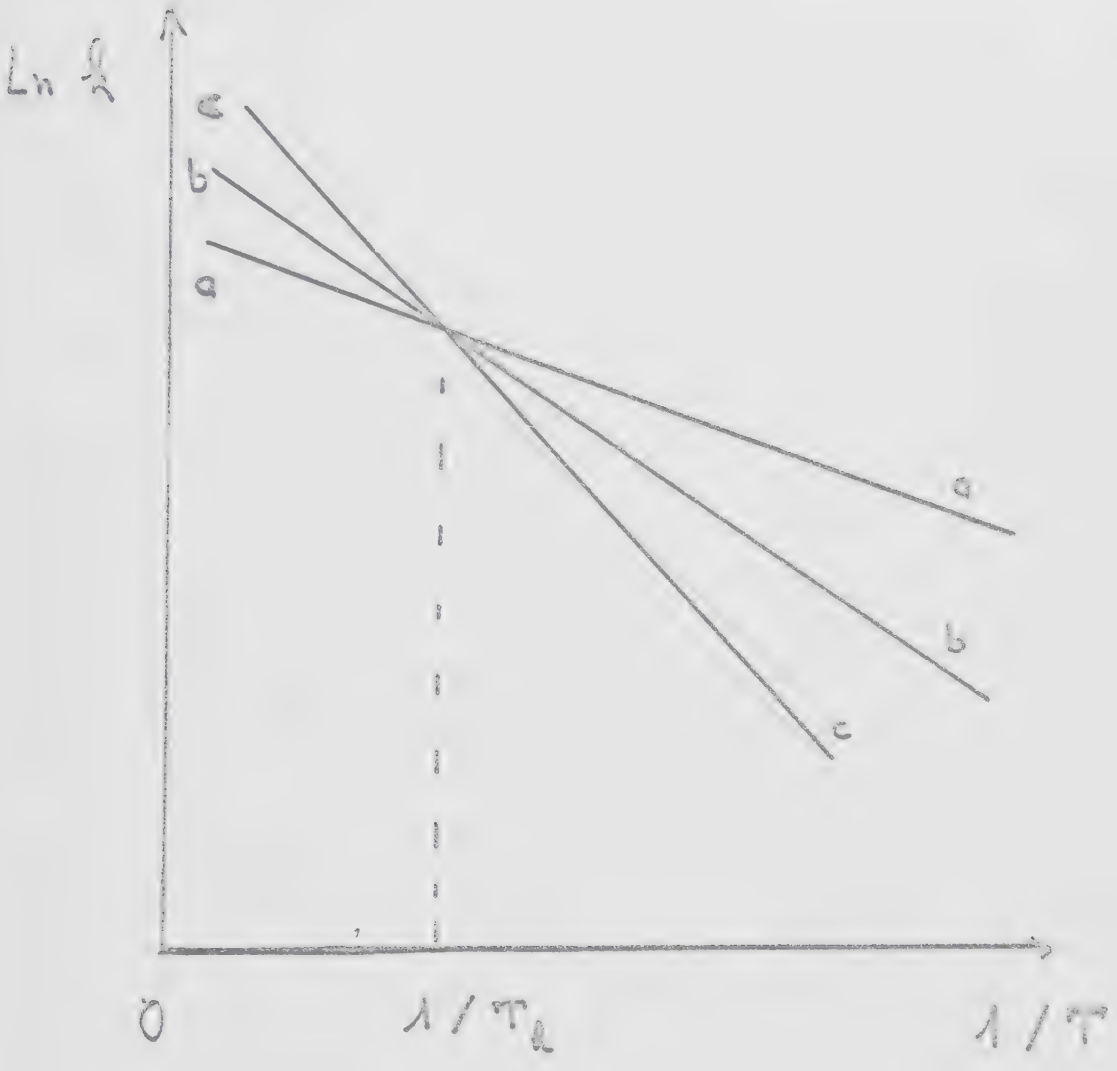


FIGURE 1 - La loi de compensation.
Les diagrammes d'Arrhénius (Ln k en fonction de 1/T) pour trois catalyseurs d'une même famille. T_h est la température de compensation.

à une température "moyenne". Par ailleurs, l'effet assisté que nous proposons peut être comparé au modèle à deux sites, puisque nous tenons compte en fait d'une série de processus possibles. De même, l'effet assisté présente une certaine analogie avec un effet tunnel électronique puisqu'il repose en fait sur un effet tunnel de la molécule adsorbée. Le schéma proposé semble donc généraliser les schémas précédents.

Il semble utile d'insister sur le fait que la loi de compensation offre un point de vue particulier sur la catalyse du fait de la comparaison de différentes séries d'échantillons. Par rapport aux études détaillées de dynamique du réseau, elle occupe donc une place un peu annexe, semblable à celle de la loi de Mollwo Ivey [59, 60] ou des études de Gourary et Adrian [61] pour les centres colorés. Son importance, pour les expérimentateurs est grande. Le but cherché ici est de montrer qu'elle peut avoir une importance théorique dans la mise en évidence des effets catalytiques, tels que l' "effet assisté".

Enfin la tentative d'interprétation qui est menée ici dépasse le cadre de la conversion magnétique de l'hydrogène ortho ou para. Cependant, dans ce travail, le point de vue "magnétisme" est étudié et notamment l'effet Hedvall [62] (anomalie au point de Curie).

Dans un premier chapitre, nous faisons quelques rappels sur la cinétique chimique et la molécule d'hydrogène. Le deuxième chapitre est consacré à définir la position du problème : la séparation des variables et l'état d'adsorption à considérer. Le calcul proprement dit de la vitesse de conversion est effectué au troisième chapitre. Enfin nous donnons quelques conclusions dans un quatrième chapitre.

CHAPITRE I

RAPPELS

A - CINETIQUE CHIMIQUE

PROBABILITE de TRANSITION et VITESSE de REACTION

Dans la réaction réversible étudiée :

$$H_2\ (o) \rightleftarrows H_2\ (p)$$

deux probabilités de transition sont à considérer :

k_1 la " " " d'un état ortho en état p

k_2 la " " " " " para en état o

Ce qui définit pour les concentrations o en ortho et p en para les équations d'évolution :

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= k_1\, o - k_2\, p \\ \frac{do}{dt} &= k_1\, o + k_2\, p \end{aligned}\right\} \qquad (II,1)$$

A l'équilibre, le rapport des concentrations s'écrit donc :

$$\left|\frac{o}{p}\right|_{éq} = \frac{k_2}{k_1} \qquad (II,2)$$

Et l'équation d'évolution de l'écart à l'équilibre qui est défini par $x = k_1\, o - k_2\, p$, est lue :

$$\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)\, x \qquad (II,3)$$

Pratiquement la vitesse de réaction observée est donc égale à $(k_1 + k_2)$. Nous étudierons donc k_1 puis k_2 avant de considérer $k_1 + k_2$.

3 - *LA MOLECULE D'HYDROGENE*

Dans cette étude, ce qui nous préoccupe essentiellement, c'est l'état des deux protons de la molécule : leur spin nucléaire et leur fonction d'onde de rotation. En effet nous négligeons la vibration interne de la molécule d'hydrogène. Le niveau d'énergie de vibration est assez élevé et sera considéré comme un des états de vibration à associer à ceux du réseau.

Dans l'état para, les spins nucléaires sont antisymétriques (état singulet), et dans l'état ortho, ces spins sont symétriques (état triplet). Par suite du principe de Pauli, la partie de rotation de la fonction d'onde des protons est affectée. Il s'en suit que, dans l'état para, le moment cinétique de rotation J doit être pair, tandis que dans l'état ortho J est impair. Ceci est valable pour la molécule libre.

Dans la phase adsorbée, les mouvements de translation et de rotation sont affectés, c'est le principe des calculs de puits de potentiel de White et al [63]. Mais la distiction entre état ortho et état para subsiste, car l'abaissement de la symétrie a pour effet de lever la dégénérescence spatiale des différents niveaux de rotation, et de déplacer les niveaux d'énergie de ces états, tout en conservant le principe d'antisymétrie. Par la suite nous réinterpréterons le potentiel ou pseudo potentiel d'adsorption comme un couplage de la molécule aux vibrations du réseau, ce qui est une lecture plus détaillée de ce pseudo-potentiel.

CHAPITRE II

LA TRANSITION

a) *La partie nucléaire*

b) *La conservation de l'énergie*
Etude des différents processus en fonction de la nature de l'adsorption

- *LES PROTONS*

L'espace spin des protons x rotation nucléaire. L'adsorption est ici et par la suite supposée telle que la molécule d'hydrogène ne soit pas dissociée lorsqu'elle est en état d'adsorption. Une inhomogénéité du champ magnétique vu par les protons agit alors sur les spins des protons, comme elle agit sur les fonctions d'onde de rotation des protons. Ceci nous permet de séparer cet espace de fonction d'onde de leur éventuel habillement de phonons.

Le principe de l'action du champ magnétique est celui invoqué par WIGNER [43] si le champ magnétique actif

est statique. C'est celui de l'effet résonnant [1, 2] si la partie active du champ magnétique oscille au cours du temps.

Lorsque l'on considère, ce qui est le cas ici, la catalyse hétérogène, on peut mettre en évidence plusieurs facteurs dans ce terme $\langle 0|\mu \text{ grad } H|p \rangle$. En effet, outre la valeur numérique de l'aimantation par site, il dépend de l'inhomogénéité du champ et de la distance de la molécule à la surface.

1) L'inhomogénéité du champ magnétique.

Cette inhomogénité du champ magnétique à la surface d'un solide dépend de la structure du réseau magnétique et de la plus ou moins bonne localisation des moments magnétiques.

α) Si la structure du réseau est dense en moments magnétiques, l'inhomogénéité du champ produit par un spin pourra être compensée par celles produites par les spins voisins. De plus l'inhomogénéité dépend du site où s'effectue l'adsorption. Ceci permet d'expliquer que pour les ferromagnétiques forts, l'inhomogénéité sera relativement faible, et la conversion peu active, d'autant que l'effet b) joue dans le même sens. Il resterait à faire une étude quantitative précise des effets dipolaires d'une assemblée de spins pour apporter une conclusion plus décisive.

β) Si les moments magnétiques ne sont pas localisés, l'inhomogénéité résultante pour la molécule adsorbée sera fortement diminuée, c'est aussi clair.

Ces deux remarques justifient a posteriori le choix de ferromagnétiques isolants pour notre étude, et de ferromagnétiques faibles du type oxyde, mélange d'oxyde. C'est un point expérimental bien connu.

Nous pourrions aussi signaler dans la remarque a) l'effet étudié par E. GALLAIS et E. ILISCA [65] de la géométrie relative de l'orientation des spins et de l'orientation de la molécule, avec comme cas particulier, les deux positions de Gauss du dipôle magnétique.

Il est clair que de telles remarques peuvent avoir de nombreuses applications dont la classification des impuretés magnétiques dans l'ordre de la localisation du moment magnétique.

2) Distance de la molécule à la surface

L'élément de matrice en dépend fortement au moins en d^{-3}, et c'est un aspect non négligeable du problème. Il apparaît clairement qu'il faut choisir des impuretés magnétiques de court rayon ionique pour qu'elles soient efficaces.

De même on pourrait essayer de classer les gênes introduites par la surface et en particulier la gêne à la rotation.

En conclusion, les remarques précédentes tendent à classer comme bon catalyseur les ferromagnétiques faibles, et les impuretés magnétiques de court rayon ionique, dont le moment magnétique est bien localisé, ces impuretés émergeant d'une matrice cristalline. Cette définition est tout à fait en accord avec les observations expérimentales pour la conversion à basse température.

Il faut remarquer que l'élément de matrice dont il vient d'être question, est d'une importance cruciale pour la catalyse à basse température (sans dissociation). En effet, s'il était nul, la conversion serait alors impossible. Mais ce terme reste toujours faible, car la partie inhomogène du champ magnétique est limitée, et qu'il agit sur des spins nucléaires de magnéton faibles. En conséquence, ce terme est de l'ordre de 10^{-2}°K.

Par la suite nous admettrons que pour un état d'adsorption donnée, cet élément de matrice appelé M_{op}, dépend peu (pratiquement pas) des variations de configuration imposées par les phonons, et c'est d'ailleurs ce qu'indique le calcul par E. ILISCA de l'effet résonnant dû aux phonons [1]. De toute façon, cette dernière approximation pourrait être relâchée sans apporter de graves modifications au résultat final.

- LA CONSERVATION DE L'ENERGIE

Etude des différents processus de désexcitation de l'adsorbat

Dans une première partie, nous énumérerons et détaillerons les processus de conservation de l'énergie. Ensuite, l'étude du cas de l'adsorption non localisée permet de montrer l'interférence éventuelle de différents processus.

1) Collisons brèves (effet Wigner)

C'est un cas étudié pour la phase gazeuse, qui peut aussi s'appliquer à l'adsorption très faible et très délocalisée. Les collisions brèves se font sans conservation d'énergie [66]. Cependant l'énergie ainsi échangée est ensuite relâchée aux différentes formes d'excitation. Il faut remarquer que le temps de collision t_c doit être assez bref devant la période correspondant à l'énergie de la transition pour que le calcul soit correct. Numériquement cela implique que :

$$t_c << 3.10^{-13} \text{ s}$$

Même en phase homogène à température moyenne, et a fortiori, dans la phase adsorbée, les temps réels d'interaction sont plus longs. Dans ce cas, il faut tenir compte de l'effet assisté.

2) Processus résonnant décrit par E. ILISCA.

L'énergie de la transition correspond à la fréquence d'oscillation du spin immédiatement voisin de la molécule d'hydrogène. Dans le cas de l'adsorption localisée sur un ferromagnétique, il faut signaler que la partie tournante du moment magnétique actif, ne correspond qu'à $N^{-1/2}$ fois le moment magnétique statique, où N est le nombre de spins du réseau. D'autre part, la conservation de l'énergie implique une sélection sur la fréquence des magnons efficaces, de telle sorte que le terme "magnétique" M_{op} correspondant au processus résonnant est, en général, très petit devant le terme M_{op} statique. Cela limite l'importance du processus résonnant à quelques régions :

1) au voisinage du point de Curie, les magnons et paramagnons sont nombreux et actifs,

2) si le nombre N est assez petit, ce qui nous rapproche du cas des grains fins et du superparamagnétisme,

3) lorsqu'on est près du paramagnétisme, de façon plus générale.

De toute façon, les processus 1, et 2) peuvent intervenir et être de plus assistés par les phonons du réseau.

3) Processus assisté.

L'essentiel de ce phénomène est que la transition ortho - para a lieu entre des états de la molécule d'hydrogène différemment couplés aux phonons du réseau. Nous proposons l'image d'une molécule polarisant les phonons quand cette polarisation des phonons dépend de l'état de la molécule. Quelques exemples montrent l'évidence de cette différence de polarisation.

α) L'énergie d'adsorption est différente pour une molécule ortho et pour une molécule para. C'est le résultat

de SANDLER [67] confirmé par CUNNINGHAM [68] et par les calculs de KATORSKI et WHITE [69]. Ce résultat statique est l'indice d'une différence dynamique.

β) Le couplage de la molécule H_2 au réseau doit donner lieu à des vibrations localisées étant donné la légèreté de la molécule. Ces vibrations localisées doivent être observables par absorption infrarouge. MASRI et ARMAND par exemple, ont effectué des calculs à propos de l'absorption infrarouge sur du platine [70]. Des expériences seraient à faire dans les cas d'adsorption physique (sans dissociation de la molécule d'hydrogène), en adsorbant soit de l'hydrogène ortho pur, soit de l'hydrogène para pur. L'apparition de plusieurs pics comme elle a été déjà observée pourrait ainsi être expliquée [71, 72].

γ) Un certain nombre d'expériences et de calculs théoriques récents [73-75] mettent en évidence la différence des états ortho et para pour les phonons de l'hydrogène liquide ou solide. Cette remarque est semblable aux précédentes.

δ) Plus directement, pour des raisons de symétrie, les molécules ortho et para sont couplées à des modes de vibration de symétrie différente. On peut même prédire exactement sur quels modes se fera cette différence.

Comme nous le démontrerons au Chapitre suivant, cela suffit à assurer un effet assisté. Il faut, par ailleurs, noter que les effets magnétiques et l'effet assisté, agissent pratiquement dans des espaces différents, et que l'effet assisté ne fait que s'ajouter à l'effet proprement magnétique pour assurer la conservation de l'énergie totale.

Lorsqu'on abandonne l'hypothèse de l'adsorption localisée, le mouvement de la molécule à la surface peut aussi contribuer à la conservation de l'énergie. Cette étude qualitative permet de situer plus généralement l'effet assisté.

ADSORPTION NON LOCALISEE

On peut distinguer différents cas de mobilité croissante, où le potentiel de déplacement à la surface est décrit par les courbes données dans la Figure 2.

1) Adsorption non localisée

C'est-à-dire : les amplitudes de mouvement à haute fréquence sont faibles et la vitesse de dérive des molécules est faible. Dans ce cas, on peut considérer l'adsorption comme localisée, sans grande erreur.

2) Cas intermédiaire

La vitesse de dérive est encore faible, mais le mouvement de vibration à une fréquence assez rapide, est ample. Dans ce cas, un effet résonnant est à attendre. En effet, la molécule d'hydrogène voit un champ tournant dont l'intensité est grande, ce qui est le cas général de l'effet résonnant que signalait E. ILISCA dans la conclusion de sa thèse [1]. Un calcul détaillé de ce cas reste à faire.

3) Adsorption mobile

Notre définition de l'adsorption mobile est:la vitesse de dérive est rapide et se superpose à des mouvements de vibration rapide. Dans ce cas on peut atteindre à un nouvel effet de collision brève, analogue à celui étudié par WIGNER dans le gaz d'hydrogène [43].

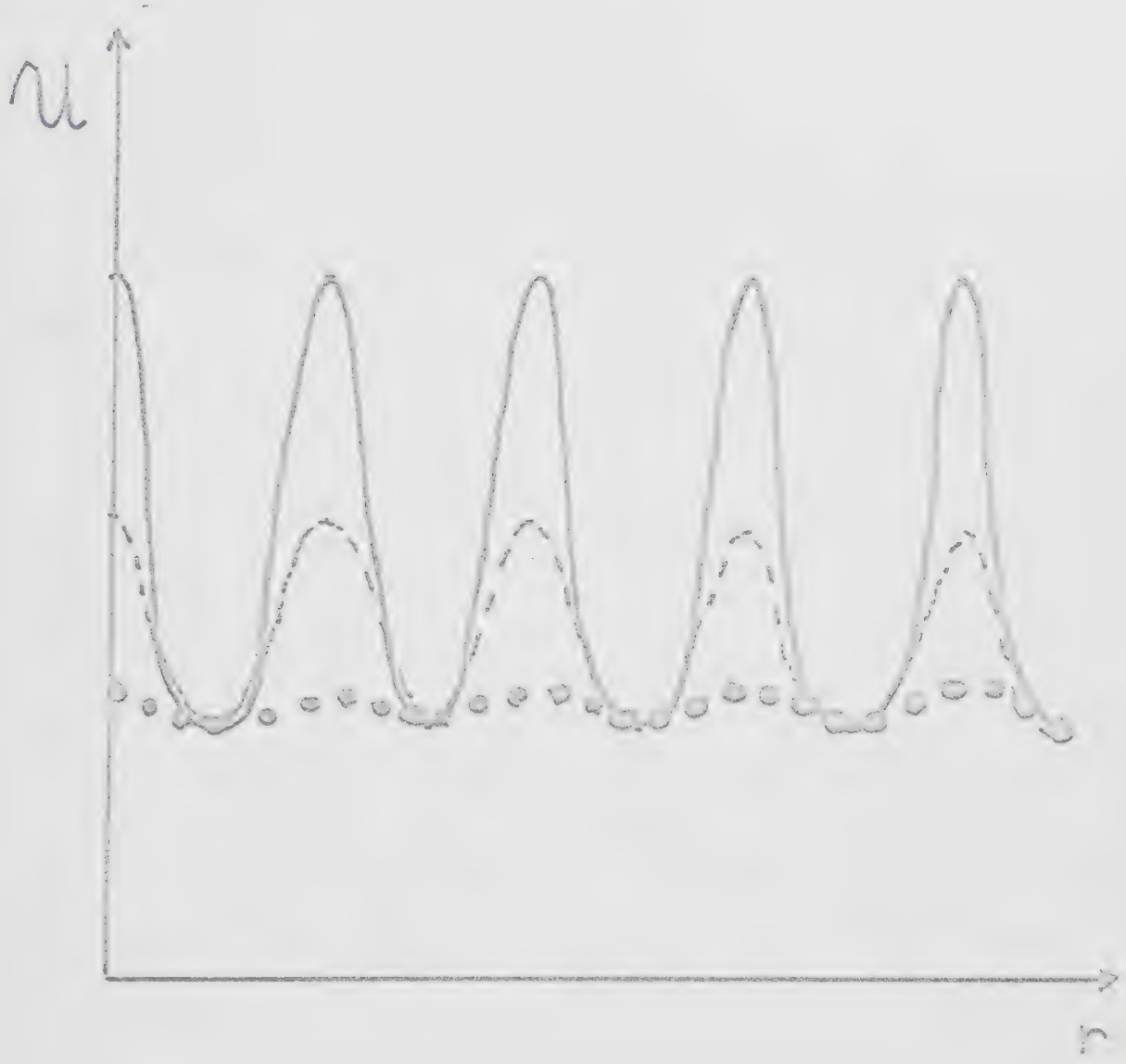


FIGURE 2 - Comparaison des trois types de potentiel U (r) où r est une coordonnée de déplacement parallèlement à la surface.

- La courbe en trait plein figure U lorsque l'adsorption est presque localisée.
- le cas intermédiaire est représenté en tirets.
- les pointillés épais désignent l'adsorption mobile.

De plus, dans tous les cas d'adsorption plus ou moins localisée, l'effet assisté compte. Cependant les phonons qui y contribuent particulièrement dépendent du type d'adsorption réalisé. Après cette tentative de description qualitative, nous nous limeterons à l'adsorption localisée.

CHAPITRE III

L'EFFET ASSISTE

A. *Une approche semi-classique de l'effet assisté*

B. *L'approximation adiabatique pour une molécule adsorbée*

C. *La probabilité de conversion*

A. *Une approche semi-classique de l'effet assisté*

Si nous laissons de côté, pour l'instant, l'interaction magnétique, l'essentiel est un problème de dynamique du réseau. Ce problème peut être traité d'une façon semi-classique en introduisant une coordonnée de configuration qui est, grosso modo, la distance de la molécule à la surface. Une représentation de l'énergie potentielle en fonction de cette coordonnée de configuration est donnée dans la Figure 3 pour une molécule dans l'état ortho et pour une molécule dans l'état para. A l'équilibre, la différence d'énergie est $h\omega_{0p}$, mais un

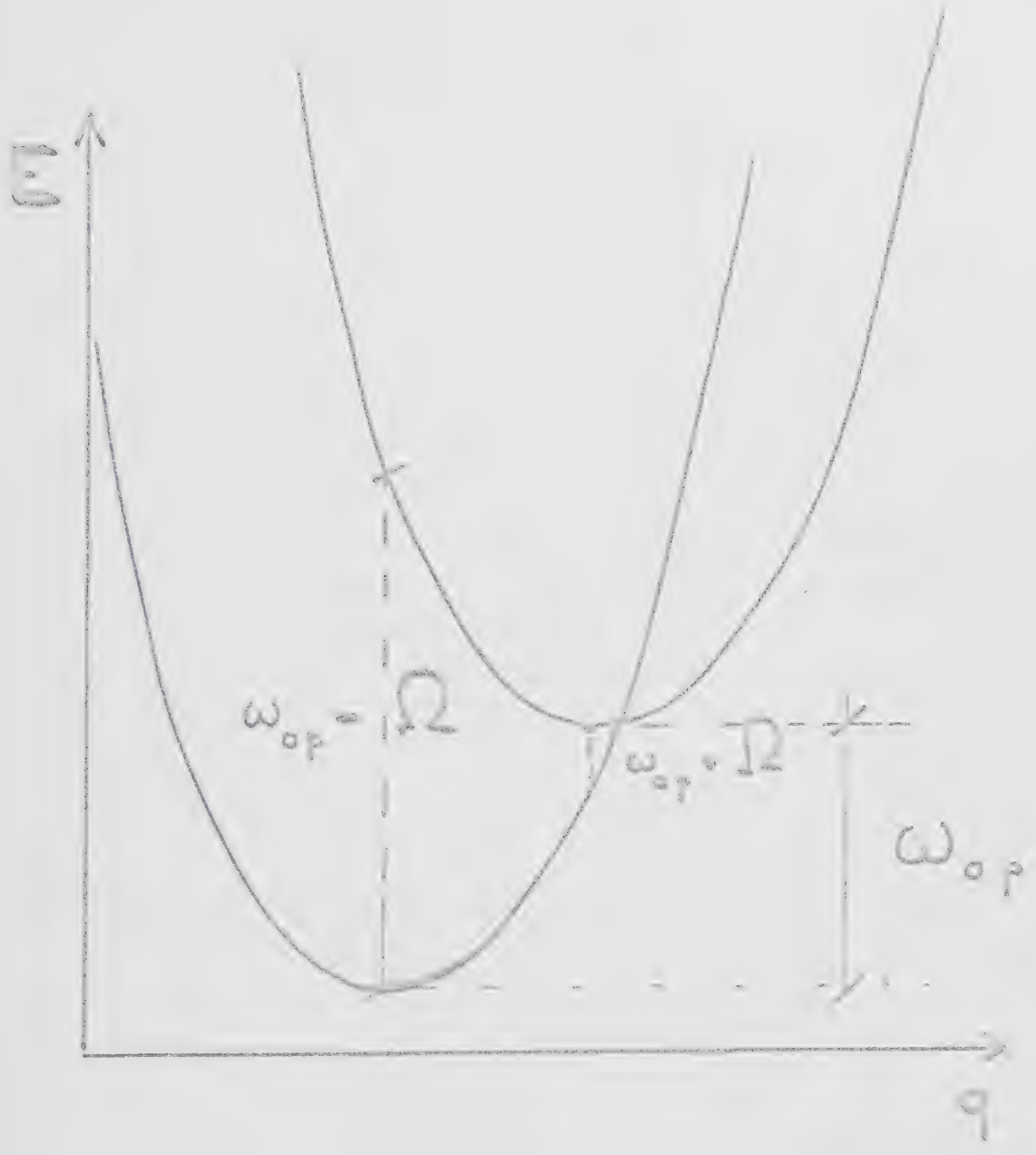


FIGURE 3 - Le diagramme d'énergie E en fonction de la coordonnée de configuration q, dans les deux cas d'adsorption.
ω_{OD} représente l'énergie de la transition ortho-para, en l'absence d'effet assisté.
Ω est caractéristique de l'énergie d'activation :
E act = $|\Omega|$ /4.

déplacement de la coordonnée de configuration est nécessaire pour passer d'une molécule ortho à une molécule para. Si l'on admet le principe de Franck Cordon des transitions dans un cristal, les transitions sont verticales dans ce diagramme. Par conséquent, il est nécessaire de passer par des états excités où pratiquement un nombre assez élevé de phonons est mis en jeu pour effectuer la transition. Ceci explique les énergies d'activation observées et donne un contenu physique à la notion "d'état activé" d'EYRING [54] : la molécule est entourée de phonons qui permettent la contraction lue sur la coordonnée de configuration (Fig. 3). C'est ce calcul, c'est-à-dire le calcul des intégrales de recouvrement qui est mené de façon plus rigoureuse dans le paragraphe C.

B. L'APPROXIMATION ADIABATIQUE POUR UNE MOLECULE ADSORBEE

Dans un premier temps, il est utile de rappeler l'espace où opèrent les fonctions d'ondes, et de détailler l'Hamiltonien du problème.

1) Les fonctions d'onde et l'Hamiltonien

Nous considérons en fait globalement la molécule adsorbée et le réseau. L'espace où opèrent les fonctions d'onde peut être défini comme un produit tensoriel d'espace

1) l'espace des spineurs des protons,

2) l'espace des fonctions d'onde de rotation des protons,

3) la vibration de la molécule d'hydrogène,

4) la partie électronique de la molécule d'hydrogène,

5) la partie magnétique du réseau,

6) la partie "vibration" du réseau,

7) les excitations électroniques du réseau.

Comme cela a été indiqué précédemment, nous ne tiendrons pas compte des excitations électroniques du réseau (7), ni de la vibration de la molécule d'hydrogène (3), ni de la partie électronique de la molécule d'hydrogène (4), parce que les énergies à mettre en jeu seraient trop grandes.

Dans cette optique, l'Hamiltonien d'interaction se décompose en deux parties :

a) la partie magnétique H_m qui agit sur 1), 2) et 5). Elle peut être traitée d'une façon devenue habituelle,

b) la partie "couplage aux phonons" H_h qui agit entre 2) et 6) essentiellement.

Comme nous venons de l'écrire implicitement, nous supposerons que la partie magnétique a) ne dépend pratiquement pas des états de vibrations du réseau. L'on écrit alors :

$$\langle \alpha | H_m | p \rangle = M_{\alpha p}$$

où $\langle \alpha |$ et $\langle p |$ sont les projections des fonctions d'onde dans l'espace 1) x 2), et $M_{\alpha p}$ ne dépend pas de l'espace 6). Cette approximation est justifiée par les calculs effectués par E. ILISCA à propos d'un effet résonnant indirect dû à l'action des vibrations du réseau sur les spins. D'autre part, il est éventuellement possible de relâcher cette approximation sans que l'essentiel des résultats soit modifié. En effet des calculs analogues ont été faits lors de l'étude de l'absorption optique des centres colorés [50], et une revue en est donnée par A.A. MARADUDIN [51, 52].

Le rôle de M_{op} est essentiel car il permet d'effectuer la transition d'ortho en para, le couplage aux phonons n'agissant pas sur les spins nucléaires. Cependant le couplage aux phonons permet d'utiliser le réservoir d'énergie du catalyseur.

Pour interpréter la partie "couplage aux phonons", il est nécessaire de reprendre l'approximation adiabatique et de l'adapter au cas considéré.

2) *L'approximation adiabatique dans le cas d'une molécule adsorbée*

Cette approximation permet de séparer les variables électroniques des variables nucléaires. Le fondement est, d'une façon semi-classique, que les noyaux ne suivent pas le mouvement des électrons dans son détail, d'une façon un peu plus quantique que les niveaux d'énergie des excitations électroniques sont beaucoup plus élevés que les niveaux d'excitations de vibration des ions du réseau. Cela conduit à résoudre l'Hamiltonien électronique comme si les ions étaient figés, puis à étudier l'Hamiltonien résultant pour les ions, où l'énergie du système électronique est lue comme une énergie potentielle en fonction des déplacements des ions du réseau. On se trouve donc amené à étudier des Hamiltoniens de phonons.

Deux problèmes se posent de fait :

1) Il faut distinguer le cas où une molécule ortho est adsorbée par le réseau, du cas où une molécule para est adsorbée par le réseau, puisqu'il s'agit d'espaces différents. De plus, étant donné les symétries différentes de la molécule ortho et de la molécule para, les hamiltoniens associés à chacun des cas opèreront différemment sur les déplacements des ions du réseau.

2) Nous avons à tenir compte à la fois des déplacements du réseau et du déplacement de la molécule. Or si les ions du réseau se trouvent placés dans des puits de potentiel qui sont très proches des puits de potentiel harmonique, il n'en est pas de même pour la molécule adsorbée. Pour la molécule adsorbée les estimations de puits de potentiel sont représentées dans la Figure 4 d'après EYRING [54] et de BOER [77]. Les effets anharmoniques sont importants, et particulièrement la molécule adsorbée peut s'échapper. Il est possible, au prix de quelques difficultés, de traiter ce problème assez directement. Néanmoins, nous avons choisi de prendre une représentation simple qui reste physique : nous attribuons un certain poids à la configuration où la molécule est adsorbée, et dans ce cas, nous admettons que le potentiel est parfaitement harmonique, et le reste est attribué au cas où la molécule est détachée du réseau, dans ce cas nous la considérons comme libre. C'est une approximation sévère, mais elle reste physique.

Le poids attribué à la configuration "molécule adsorbée" est $\exp(U\tau/h)$ où U représente la profondeur du puits de potentiel et est indépendant de la température et τ un temps caractéristique du réseau, pratiquement indépendant de la température. Eventuellement, il faudrait tenir compte de la chaleur d'adsorption Q ce qui donnerait un facteur multiplicatif $\exp|-Q/T|$. Le poids que nous attributons à cette configuration est déterminé d'après le calcul du temps de présence dans un puits de potentiel, ce qui est une vue simple de l'effet tunnel [78]. On verra par la suite qu'en tenant compte, en détail, de la nature anharmonique du potentiel considéré, un terme semblable serait obtenu.

Cette interprétation faite, il reste à écrire les Hamiltoniens effectifs qui opèrent sur les composantes (α,β)

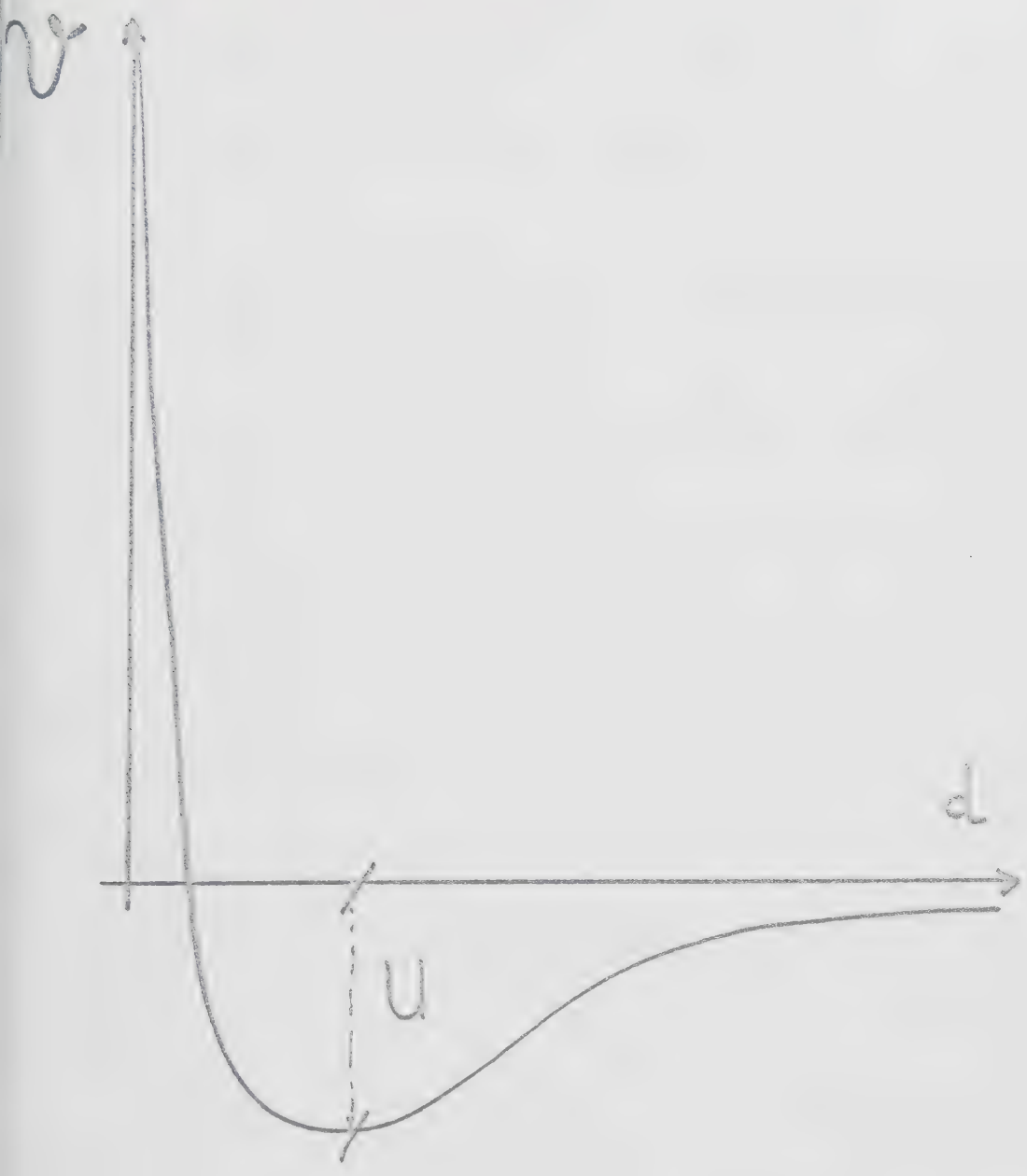


FIGURE 4 - Le "potentiel" d'adsorption V en fonction de la distance d de la molécule à la surface du catalyseur U désigne la profondeur du puits de potentiel d'adsorption.

des déplacements u des (N + 1) particules notées par f, g .

En réservant un indice n, pour le cas ortho ou le cas para, ce potentiel s'écrit :

$$\phi^n = \phi^n_{(o)} + \sum a^n_\alpha (f)\, u_\alpha (f) + \frac{1}{2} \sum a^n_{\alpha\,\beta} (fg) u_\alpha (f)\, u_\beta (g) \qquad (II\text{-}4)$$

c'est-à-dire lorsqu'on explicite ϕ_0 le potentiel ortho et ϕ_p le potentiel para :

$$\phi_o = \phi_p + \hbar\omega_0 + V \qquad (II\text{-}5)$$

$\hbar\omega_0$ tient compte du déplacement de l'équilibre des phonons dans l'état para, et quand on écrit $A = a^f - a^i$ etc... où les indices supérieurs f et i signifient état final ou état initial, ce qui peut être ortho : o ou para : p, avec $\zeta_\alpha (f)$ pour le déplacement à l'équilibre dans l'état para, V est lu comme :

$$V = \sum_{f,\alpha} \left[A_\alpha (f) + \sum A_{\alpha\beta} (f,g)\, \zeta_\beta (g) \right] u_\alpha (f)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{f,g,\alpha,\beta} A_{\alpha\beta} (f,g)\, u_\alpha (f)\, u_\beta (g) \qquad (II\text{-}6)$$

Dans la suite, nous nous limiterons au cas du couplage linéaire, c'est-à-dire que nous ne tiendrons compte que du premier terme de la partie droite de l'équation (II-6). Le traitement du couplage quadratique n'apporte pas de modification essentielle au résultat obtenu [51, 52].

L'Hamiltonien effectif s'écrit alors avec T l'opérateur énergie cinétique des ions et de la molécule.

$$H_p = T + \phi_p \qquad \text{(II-7)}$$

$$H_o = H_p + h\omega_o + V \qquad \text{(II-8)}$$

En conclusions de ce paragraphe, il faut rappeler que les Hamiltoniens (II-7) et (II-8) décrivent un système de (N + 1) particules. D'autres approches peuvent être appliquées de façon à conserver le caractère particulier de la molécule adsorbée, nous y reviendrons dans la suite de cet exposé. En particulier, il faudrait tenir compte des effets anharmoniques.

LA PROBABILITE DE CONVERSION

I - Le calcul de la probabilité de conversion

Pour ce travail, nous nous référons essentiellement au travail de M. LAX [76] et à son calcul des probabilités de conversion, ainsi qu'à l'exposé qu'en donne MARADUDIN [51]. La notation f et i est utilisée pour représenter l'état final et l'état initial, de façon à traiter simultanément le calcul de k_1 et k_2.

Pour pouvoir traiter le cas d'un champ magnétique statique, ou d'un champ magnétique oscillant à la fréquence ω, nous considérons la probabilité de transition à la fréquence ω :

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t} \langle M^{+}_{ba} \exp(it H_f)\, M_{ba} \exp(-it H_i) \rangle \qquad \text{(II-9)}$$

où M_{ba} désigne M_{op} ou M_{po} suivant le cas

et H_i désigne H_o ou H_p suivant le cas

Le signe < > indique la trace sur un ensemble canonique à la température T.

En fait, nous opérons dans un espace à 2 x 3 (N+1) dimensions, c'est-à-dire le produit de l'espace des vibrations lorsque la molécule est dans l'état ortho par l'espace des "vibrations" quand la molécule est dans l'état para. Le choix d'une base commune aux deux espèces de vibration, et l'hypothèse que M_{ba} ne dépend pas des coordonnées de vibration permet de se ramener à un seul espace de vibration et de sortir l'élément "magnétique" $|M_{po}|^2$ de l'intégration. Il reste donc à calculer :

$$<\exp (it H_f) \exp (- it H_i)>$$

Un théorème de FEYNMANN [79] et GOLDBERGER et ADAMS [80] qui fait suite à des calculs de DYSON [81] permet de développer ce calcul, qui est repris par M. LAX [76].

On pose $V = \sum V_s A_s$ (II-10)

où V_s est un coefficient numérique et A_s l'opérateur "position" du $s^{ième}$ mode normal de vibration de l'ensemble molécule + réseau quand la molécule est dans l'état initial. Par conséquent, quand B_s désigne la variable conjuguée de A_s, l'Hamiltonien H_i s'exprime sous la forme :

$$H_i = (1/4) \sum_s \hbar\omega_s (B_s^+ B_s + A_s^+ A_s) \quad \text{(II-11)}$$

Tout calcul fait, on obtient pour la probabilité de transition par unité de temps relative à la fréquence ω :

$$P(\omega) = |M_{ba}|^2 \exp(U\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[i(\omega-\omega_o)t\right] \times \exp\left[g(t)\right] dt \qquad \text{(II-12)}$$

Avec pour la transition para → ortho

$$g(t) = -2M - i\Omega t + g_1(t) \qquad \text{(II-13)}$$

et

$$\left.\begin{aligned} 2M &= \textstyle\sum_s (V_s/\omega_s)^2 (2n_s + 1) \\ \Omega &= -\textstyle\sum_s (V_s^2/\omega_s) \\ g_1(t) &= \textstyle\sum_s (V_s^2/\omega_s^2) \left|(n_s+1)\, e^{-i\omega_s t} + n_s\, e^{i\omega_s t}\right| \end{aligned}\right\} \text{(II-14)}$$

où n_s est le facteur de Bose Einstein relatif à la fréquence de vibration ω_s.

Pour la transition ortho → para, la même formule s'applique à condition de changer $g(t)$ en $g^*(t)$ et Ω en $-\Omega$.

Quelques remarques éclairent le sens de cette formule :

1) ω_o correspond à l'énergie de la transition diminuée de la partie statique de l'énergie de couplage avec les phonons (Eq.II-7). Dans le cas étudié $\omega_o = 170°K - 85°K = 85°K$.

D'autre part, quand nous nous restreignons à l'effet assisté en l'absence d'effet résonnant, nous nous plaçons à $\omega = 0$. Pour tenir compte de l'effet résonnant à une fréquence ω, il faut tenir compte dans la nouvelle probabilité de transition du poids affecté à ce type de transition. Cette parenthèse terminée, nous continuerons par la suite à faire l'hypothèse que ce poids est faible, sauf au voisinage immédiat de $\omega = 0$.

2) Ω est un terme de déplacement de fréquence. Très exactement, il correspond à la moitié de la différence entre l'énergie de la transition ortho para et l'énergie de la transition para ortho définie sur la courbe semi-classique représentée dans la Figure 3. Pratiquement, Ω ne dépend pas de la température, car ni V_s ni ω_s n'en dépendent fortement. Le seul cas de variation forte de ω, a lieu au voisinage d'une température de transition. Ceci donne lieu à ce que nous appelerons l'effet Hedwall secondaire.

3) Le terme 2M correspond à une pondération totale du spectre $P(\omega)$. C'est le facteur de DEBYE-WALLER dans l'effet Mössbauer. Il dépend fortement de la température à cause du facteur $(2n_s + 1)$ qui vaut

$$2n_s + 1 = \coth(\omega_s/2T) \simeq 2T/\omega_s$$

4) L'étude du facteur $\exp |g_1(t)|$ peut être menée de deux façons différentes :

a) si le couplage s'effectue de façon privilégiée avec quelques modes s, et pratiquement pas avec les autres, un calcul direct est possible. En particulier, c'est l'étude de la contribution des modes localisés.

Les formules suivantes :

$$e^{z \cos \omega t} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ik\omega t} I_k(z) \qquad \text{(II-15)}$$

$$e^{y \sin \omega t} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\omega t} J_n(y) \qquad \text{(II-15 bis)}$$

où $I_k(z)$ et $J_n(y)$ sont respectivement les fonctions de Bessel modifiées d'ordre k, et normales d'ordre n, permettent d'obtenir le spectre de Fourier de exp $|g_1(t)|$. Dans la mesure où z qui vaut ici : $|V_s^2/(\omega_s^2)|\ (2n_s+1)$, et y qui vaut ici : $-|V_s^2/(\omega_s^2)|$ sont petits, nous pouvons approcher $I_k(z)$ et $J_n(y)$ par des développements limités au premier ordre non nul. On obtient, dans ce cas, pour la probabilité de conversion P (ω) exprimée en fonction de ω, une distribution de Poisson.

Cela indique que si les V_s sont comparables pour une gamme de fréquence ω_s, le résultat pour la courbe P (ω) sera une courbe de Gauss.

b) Si $V_s(\omega_s)$ est une fonction qui s'étale sur une gamme relativement restreinte de fréquence, mais suffisante pour qu'un effet de moyenne soit obtenu, (par exemple les fréquences des vibrations "optique"), nous utiliserons un calcul de moyenne pour déterminer la courbe de Gauss obtenue en prenant les trois premiers moments (intensité totale, centre de la courbe, largeur à mi-hauteur). De plus, on démontre théoriquement que les écarts à la gaussienne sont faibles.

Le résultat peut s'écrire sous la forme :

$$2P(\omega) = |M_{po}|^2 (\pi\Omega T)^{-1/2} \exp\left|U\tau - \frac{(\omega - \omega_0 + \Omega)^2}{4|\Omega|T}\right| \qquad \text{(II-16)}$$

Dans ce calcul nous avons utilisé le fait que les fréquences de phonons sont centrées sur une fréquence moyenne ω_m, et écrit th $(\omega m/2T) \# \omega_m/(2T)$. La deuxième approximation qui est valable jusqu'à la température $\omega_m/3$, est d'ailleurs améliorée quand on tient compte d'une densité d'états de phonons qui correspond au modèle de Debye [82]. Finalement cette fréquence disparaît du résultat.

Quand on tient compte uniquement du champ magnétique statique, la vitesse de conversion $k = k_1 + k_2$ (II-3), s'écrit :

$$k = |M_{po}|^2 \, |\pi\Omega T|^{-1/2} \exp\left[U\tau - \left|\frac{\omega_o^2 + \Omega^2}{4|\Omega|\tau}\right|\right] \mathrm{ch}\,|\omega_c/2T| \qquad \text{(II-17)}$$

Pratiquement, dans les cas considérés, l'énergie d'activation $(\omega_0^2 + \Omega^2)/4\,|\Omega|$ est baucoup plus grande que ω_o, nous supposerons qu'en fait $|\Omega| >> \omega_c$. C'est une hypothèse de couplage fort. Dans ce cas, le facteur de l'exponentielle s'écrit :

$$U\tau - |\Omega|/(4T) \qquad \text{(II-18)}$$

C'est le terme déterminant de la vitesse de conversion. Il nous reste maintenant quelques commentaires à faire pour utiliser cette formule.

II - *Quelques remarques sur le couplage de la molécule au réseau*

a) Le calcul détaillé des Vs

Tout d'abord, dans la définition de V (Eq. II-5), V apparaît comme la différence entre le couplage "ortho" et le couplage

"para". Si l'on admet qu'il existe un mode localisé, le couplage V_s portera essentiellement sur ce mode localisé. D'autre part différents types d'interaction existent, mais les plus importantes sont ici des interactions à courte portée. Donc les modes de vibration correspondant à des longueurs d'onde courtes devraient être assez fortement couplés à la molécule d'hydrogène. Enfin, les règles de sélection provenant de la symétrie doivent privilégier certains modes de représentation connue. Ces arguments déjà avancés par MARADUDIN [82], justifient l'hypothèse de couplage avec une gamme restreinte de fréquence que nous avons faite page 67 pour calculer la vitesse de conversion.

D'autres résultats peuvent aussi être déduits. Par exemple, dans les catalyseurs utilisés pour la chloration des éthyléniques, on se sert de matériaux du type MX où M est un cation métallique et X un halogénure. Si la molécule qui subit la réaction se trouve au voisinage de l'halogénure, ce sont les fréquences typiques de l'halogénure qui déterminent l'énergie d'activation $\frac{\nu\nu}{4}$ de la réaction. Dans ce cas, le rôle de l'ion métallique est faible. C'est d'ailleurs ce qui est observé [83]. Là encore des expériences permettant d'étudier la dynamique du réseau pourraient apporter des renseignements utiles.

Enfin, la détermination mathématique des V_s peut se faire pour un modèle de couplage donné par un calcul semblable à celui effectué dans la première partie. En effet, la présence d'une molécule adsorbée modifie de manière différente les conditions de surface suivant qu'il s'agit d'une molécule ortho ou d'une molécule para. En particulier cette modification des conditions de surface symbolisée par V change les déphasages des phonons. Si l'on se donne une forme mathématique pour V, il est possible de calculer ces déphasages. Un point important à remarquer est que la profondeur U du puits de potentiel d'adsorption varie dans

le même sens que l'énergie d'activation lorsque l'on considère plusieurs catalyseurs d'une même famille. On peut supposer, dans une première approche, qu'ils sont proportionnels.

$$\text{Si l'on pose } U = \alpha\,|\Omega| \qquad \text{(II-19)}$$

on peut considérer que α est le même pour toute une famille de catalyseurs alors que U et Ω diffèrent pour chaque catalyseur. Le paramètre α détermine donc l'appartenance de plusieurs catalyseurs à une même famille.

Ω est directement relié à la différence des potentiels d'adsorption de la molécule ortho et de la molécule para, donc à U - U' où U' exprime la profondeur du potentiel d'absorption de la molécule para. L'argument que nous proposons tient à ce que les potentiels $\mathfrak{u}$ et $\mathfrak{u}'$ restent proportionnels pour des catalyseurs d'une même famille.

b) Les effets anharmoniques

Les effets anharmoniques du pseudo-potentiel V ont déjà été signalés lorsqu'on a défini l'approximation adiabatique utilisée. Si l'on tient compte explicitement de ces effets, il faut reprendre le résultat du théorème de Goldberger et Adams qui donne pour la partie "non magnétique" de la vitesse de conversion, c'est-à-dire pour la partie provenant de l'effet assisté, le terme

$$\exp\left\{i \int^{t} V(t')\, dt'\right\}$$

où V (t') est l'opérateur V au temps t' exprimé dans la représentation d'interaction définie par l'Hamiltonien H_i. Il est clair que si l'on tient compte des effets anharmoniques de H_i et de V, on obtient au premier ordre des termes non nuls qui dépendent linéairement de V, donc de U ou de $|\Omega|$. En l'absence d'effet anharmonique, seuls des termes quadratiques

sont présents, c'est le résultat de l'équation (II-12 à 14) | Quand on tient compte de la série complète des termes, une exponentielle apparaît et, bien évidemment, elle est du type

$$\exp(U\tau)$$

où τ représente le temps de vie moyen des phonons qui interviennent dans la réaction. Cet argument qualitatif sera développé ultérieurement pour préciser le sens de ce τ, qui est essentiellement un temps de corrélation.

Il faut signaler que, en ce qui concerne les méthodes de dynamique du réseau, les approximations utilisées pour l'instant sont assez sommaires : elles permettent surtout de mettre en évidence une structure de bande adjacente au mode localisé observé en absorption infrarouge. De ce point de vue, les résultats sur de l'hydrogène adsorbé mettent bien en évidence la nature anharmonique du potentiel d'adsorption. Mais de nombreuses études restent à faire.

Enfin le caractère fortement anharmonique du potentiel d'adsorption met quelque peu en question le traitement complet du type Goldberger Adams, qui a été fait dans l'hypothèse où la molécule reste constamment adsorbée. En effet, quand la molécule est "assistée" de plusieurs phonons, elle a une assez forte probabilité de s'échapper, tandis qu'en l'absence de ces excitations elle est assez fortement piégée. Un calcul plus complet serait par conséquent nécessaire.

III - La loi de conversion

a) La dépendance en température de la vitesse de conversion

D'après la formule (II-18), l'énergie d'activation qui peut être lue sur les diagrammes d'Arrhénius (Ln k en fonction de 1/T) est $|\Omega|/4$. Le facteur non

exponentiel est $|M_{po}|^2 T^{-1/2}$. Ils correspond soit à l'effet Wigner, soit à l'effet résonnant dont l'étude a été faite par E. ILISCA. Nous y reviendrons à propos des effets magnétiques du type Hedvall au voisinage du point de Curie de l'échantillon.

b) La loi de compensation proprement dite

Dès le paragraphe II, et particulièrement à propos de l'équation (II-19), nous avons défini ce que pouvait être une famille de catalyseurs. Expérimentalement on peut distinguer deux types de famille de catalyseurs. Premièrement les catalyseurs de composition différente, mais dont les potentiels d'adsorption restent semblables; ils sont donc de composition chimique très voisine. L'autre type de famille de catalyseurs correspond à un même temps d'échantillon ayant subi des recuits différents. Il semble que, dans ces conditions, l'état de surface change.

Pour ces deux familles considérées, Ω change, mais α et tous les autres paramètres restent constants, cela définit notre interprétation.

Lorsqu'on tient compte des équations (II-17) (II-18) et (II-19), on s'aperçoit qu'il existe une température $T_h = (4\ \alpha\tau)^{-1}$, telle que la vitesse de conversion ne dépend plus de Ω, c'est-à-dire de l'intensité du couplage. Pour les températures T_h observées 500°K, en choisissant $\alpha = 2.10^{-2}$, on obtient un temps τ de 10^{-12} s., ce qui représente un ordre de grandeur acceptable pour un temps de vie de phonon.

Ceci expliquerait assez généralement la loi de compensation, en tenant compte à la fois d'un opérateur qui brise la symétrie (ici le champ magnétique inhomogène), et de l'énergie apportée par les vibrations du réseau, par exemple.

Pour ce calcul nous avons supposé qu'en fait ni le pseudo potentiel V, ni les fréquences ω de vibration ne dépendent de la température. Ce n'est pas exact, mais ils en dépendent assez faiblement aux températures considérées au moins pour ce que l'on connaît des fréquences de phonons à ces températures. Cependant pour un calcul précis de T_h, il faudrait en tenir compte.

IV - Effets magnétiques du type Hedvall

Nous nous limiterons ici à l'étude de ce qui peut se passer au voisinage du point de Curie. De plus nous distinguerons deux effets du type Hedvall, le premier est clair, il provient du terme magnétique $|M_{po}|^2$, le second est indirect et constitue une conséquence de l'anomalie de variation des fréquences de phonon au voisinage du point de Curie.

a) Effet Hedvall direct

Dans le cas de la conversion, deux sortes de processus magnétique sont possibles : l'effet Wigner (champ statique), l'effet résonnant (les magnons). Ceci signifie qu'il faut faire la somme de plusieurs termes du type (II-16) pour obtenir la vitesse de conversion totale. Dans l'interprétation que nous donnons, l'effet Wigner domine à basse température, tandis que l'effet résonnant devient important près de la température de Curie et dans la région paramagnétique (L'effet assisté est présent dans toutes les gammes de température et détermine les énergies d'activation).

De plus les énergies d'activation qui correspondent soit à un processus Wigner soit à un processus résonnant, sont différentes d'après la formule (II-16). La différence entre

ces deux énergies d'activation est la fréquence des magnons responsables de l'effet résonnant.

Dans ces conditions, la vitesse de conversion n'est pas nulle à la température de Curie, mais assez faible. Du fait du changement de processus et d'énergie d'activation, on prévoit donc au point de Curie une discontinuité dans les pentes du diagramme d'Arrhénius de la réaction. Cette déduction théorique est représentée dans la Figure 5. Elle correspond à des observations expérimentales et notamment à celles d'Hedvall.

b) Effet Hedvall indirect ou secondaire

Pour une réaction qui ne fait pas intervenir directement de processus magnétique, c'est-à-dire quand $|M_b|^2$ ne dépend pas de l'aimantation, un effet magnétique indirect peut cependant être observé. En effet, et c'est un résultat connu depuis peu (Shirane et ses collaborateurs), les fréquences de phonon varient brusquement au voisinage de la transition de Curie, tandis qu'elles varient faiblement loin des températures de transition de phase. Ceci provient du couplage phonon magnon qui devient alors important du fait de la forte densité de "magnons" au voisinage de la température de Curie. Puisque l'énergie d'activation dépend des fréquences de phonons, nous prévoyons donc un effet sur les vitesses de réaction au voisinage de la température de Curie. Compte-tenu des résultats expérimentaux sur la variation des fréquences de phonons au voisinage de T_c, on prévoit donc le diagramme d'Arrhénius tracé en Figure 5. Ceci correspond aux observations expérimentales de la diffusion de l'hydrogène dans le nickel par exemple.

La conclusion que l'on peut tirer de diagrammes analogues est que le processus, dans ce cas, n'est pas directement magnétique (effet Wigner ou effet résonnant), mais qu'il est uniquement à l'effet assisté.

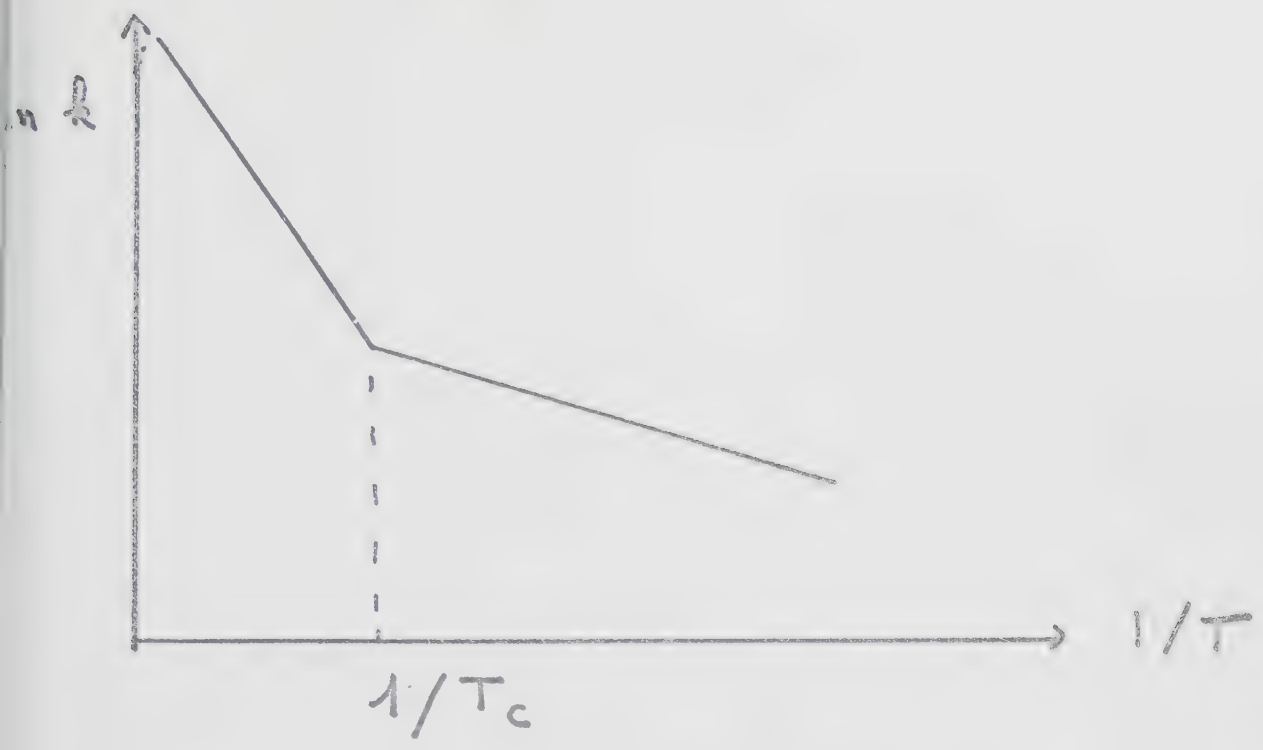


FIGURE 5 - Diagramme d'Arrhénius pour un effet Hedvall direct.

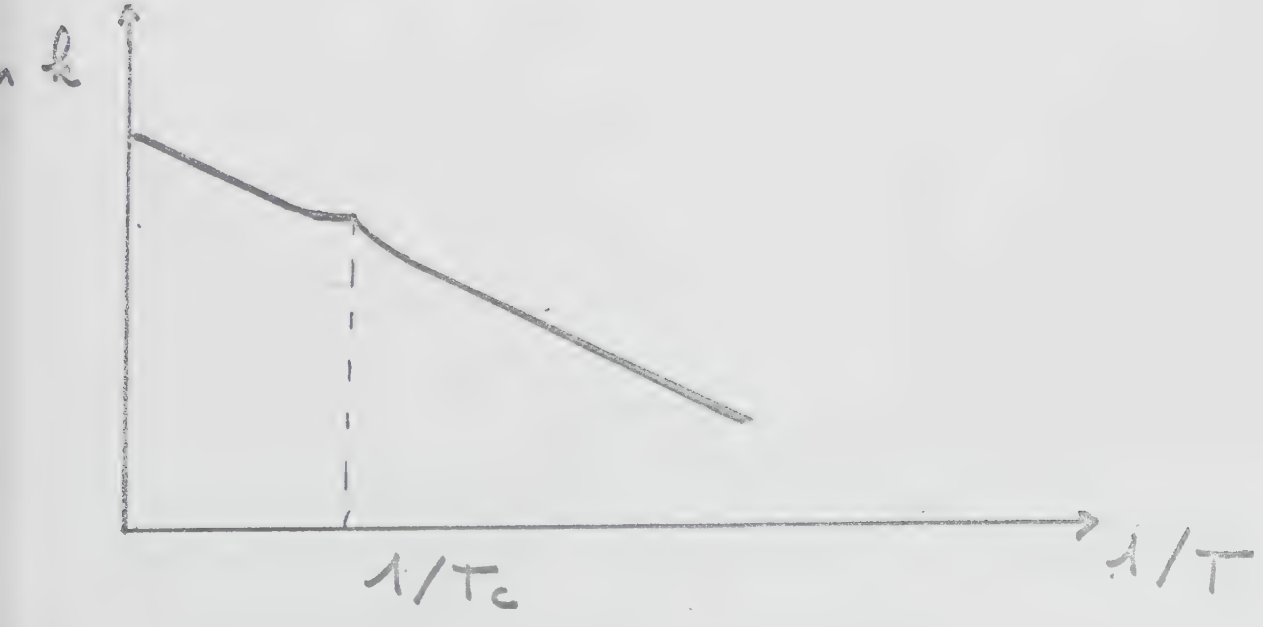


FIGURE 6 - Diagramme d'Arrhénius pour un effet Hedvall indirect.

CHAPITRE IV

CONCLUSION

La première conclusion qu'il semble utile de donner est que l'effet assisté pour les réactions catalytiques est général. En effet, pour une réaction catalytique quelconque, l'effet assisté donne un sens précis à ce qu'Eyring, d'après les résultats expérimentaux, appelait un "*complexe activé*". Alors que la présence d'un opérateur d'une certaine symétrie (ici le champ magnétique inhomogène) assuré la possibilité de la réaction, il faut pour assurer la conservation de l'énergie faire intervenir l'effet assisté par des excitations du catalyseur. Comme les excitations les plus efficaces n'ont pas forcément la bonne symétrie, la transition pour se faire doit passer par des états d'énergie plus élevée qu'il ne serait nécessaire par un processus direct.

D'autre part, ce degré de généralité de l'effet assisté, comme la permanence de la forme du potentiel d'adsorption, assure à la loi de compensation un large domaine d'application. Les limites de cette loi de compensation sont évidemment dans la notion de série de catalyseurs. Ces séries doivent être pratiquement continues pour qu'on puisse parler de la loi de compensation.

A propos des démarches que peut suggérer ce travail, deux sortes de conclusions sont à tirer, les unes concernent une élaboration théorique à la fois plus précise et plus large, les autres s'appliquent à d'éventuelles expériences.

Parmi les propositions théoriques, un point important serait de mieux préciser les effets du potentiel d'adsorption. Le modèle utilisé est en effet assez simpliste, même s'il caractérise bien, à notre avis, la nature de l'adsorption. Le deuxième point semble être de déduire les autres effets indirects de dynamique du réseau qui sont dus à ce potentiel particulier. Rappelons que l'on peut utiliser la R.M.N., l'effet Mössbauer, l'absorption optique et l'étude des vibrations par l'infra-rouge pour étudier les propriétés dynamiques du réseau. D'autre part, les propriétés de transport doivent être analysées si l'on veut induire par "pompage" l'effet assisté en envoyant, par exemple, des phonons sur la surface active. Enfin, il serait intéressant d'étudier l'effet assisté pour d'autres excitations du catalyseur, comme les excitons, les plasmons, etc...

Il est bien clair que ce travail théorique possible suppose un contexte expérimental parallèle. Ainsi des expériences de mesure indirecte d'effet de dynamique du réseau en présence de molécules adsorbées nous semblent particulièrement intéressantes et pourraient apporter des précisions sur la réaction en phase adsorbée. Parmi ces expériences, une des plus directes, serait, dans le prolongement des travaux de Eischens et Pliskin et de Toya, d'étudier les modes localisés

pour la physisorption comme pour la chemisorption. On pourrait en attendre une mesure des V_s qui représentent le couplage différentiel des deux sortes de molécule.

Enfin, de même que pour la partie théorique, il serait très utile d'avoir plus d'information sur la perturbation qu'apporte aux autres excitations (excitons, plasmons, ...) la présence de molécules adsorbées à la surface. En particulier, il serait intéressant d'étudier par ces méthodes le rôle des "poisons" de la catalyse. Ainsi la présence d'eau à la surface du catalyseur peut activer ou inhiber la catalyse. Dans ce domaine encore les expériences indirectes que nous proposons devraient apporter une information intéressante.

REFERENCES

1 - E. ILISCA, Thèse, PARIS VII (1971)

2 - E. ILISCA - Phys. Rev. Letters, 24, 797 (1970)

3 - E. ILISCA - Phys. Letters, 33A, 247 (1970)

4 - E. ILISCA and J.L. MOTCHANE - Phys. Letters, 32A, 524 (1970)

5 - E. ILISCA and J.L. MOTCHANE, Czech. J. Phys., B21,429 (1971)

6 - I.P. IPATOVA, A.A. KLOCHIKHIN, A.A. MARADUDIN and R.F.WALLIS
Proceeding of the Conference on Localized Excitations, Milan (1966)

7 - Par exemple : M.H. SEAVEY Jr and P.E. TANNEWALD, Phys. Rev. Letters, 1, 168 (1958)

8 - Surtout : C. KITTEL - Phys. Rev. 110, 1295 (1958)

9 - P.W. PALMBERG, R.E. de WAMES and L.A. VREDEVOE, Phys. Rev. Letters, 21, 682 (1968)

10 - K. HAYAKAWA, K. NAMIKAWA and S. MIYAKE - J. Phys. Soc. Japan, 31, 1408 (1971)

11 - J. SKALYO, G. SHIRANE, R.J. BIRGENEAU and H.J. GUGGENHEIM, Phys. Rev. Letters, 23, 1394 (1969)

12 - J.C. LEVY, E. ILISCA and J.L. MOTCHANE - Phys. Rev., B5 187 (1972)

13 - J.C. LEVY, E. ILISCA and J.L. MOTCHANE - Phys. Rev. B5 1099 (1972)

14 - J.C. LEVY and J.L. MOTCHANE - J. Vac. Sci. Technol., March-April 1972, 9050

15 - J.C. LEVY, J.L. MOTCHANE and E. GALLAIS
Submitted to Phys. Rev.

16 - E. CREMER - Advances in Catalysis 7, 75 (1955)

17 - J.C. LEVY and J.L. MOTCHANE
(en cours de rédaction)

18 - Outre les expériences de JARRET et WARRING et al., il faut citer celles de SEAVEY, TANNEMEELD et al, de BERTAUT, STANKOFF, HOFFMANN, de SHIRKEY, WIGEN, et nous omettons encore un grand nombre de laboratoires qui ont effectué de tels travaux sur la résonance ferromagnétique en film mince.

19 - F. BLOCH - Z. Physik, 61, 206 (1930)
H.A. BETHE - Z. Physik, 71, 205 (1931)

20 - R.E. de WAMES and T. WOLFRAM - Phys. Rev., 185, 720 (1969)

21 - D.L. MILLS and A.A. MARADUDIN - J. Phys. Chem. Solids - 28, 1855 (1967)

22 - M.E. LINES - J. Appl. Phys., 40, 1352 (1969)

23 - F. HOFFMANN - Communication privée

24 - S.V. TYABLIKOV in Methods in the Quantum Theory of Magnetism - Plenum Press, New York 1967

25 - H. STERN - Phys. Rev., 147, 94 (1966)

26 - S.V. TYABLIKOV and N.N. BOGOLIUBOV - Sov. Phys. Doklady, 4, 604 (1959)

27 - D.N. ZUBAREV - Sov. Phys. Usp., 3, 320 (1960)

28 - F. KEFFER in Handbuch der Physik, édité par S. FLUGGE (Springer, New York, 1966) - vol. XVIII, 12

29 - F. KEFFER and R. LOUDON - J. Appl. Phys., 32, 25 (1961); 33, 250 (E) (1962)

30 - H. PUZKARSKI - Phys. Letters, 30A, 227 (1969)
et les communications de L. WOJTCZAK dont in Czech. J. Phys. B.21, 332 (1971)
surtout : V.M. SOKOLOW and B.A. TAVGER - Sov. Phys. Solid State, 10, 1412 (1968)

31 - M. SPARKS - Phys. Rev. B1, 4439 (1970)

32 - M.J. KLEIN and R.S. SMITH - Phys. Rev., 81, 378 (1951), et les articles ultérieurs de KLEIN

33 - W. DÖRING - Z. Naturforsch, 16a, 1008 (1961)

34 - A. CORCIOVEI - Phys. Rev., 130, 2223 (1963)
et les articles ultérieurs

35 - E.C. GRITTENDEN Jr and R.W. HOFFMAN - Rev. Mod. Phys., 25, 310 (1951)

36 - C.A. NEUGEBAUER in Physics of thin films, 2, 30, (1964), Edité par Academic Press

37 - Différents articles donnent une revue des résultats : outre la ref. 35, on peut signaler : E.W. PUGH in Physics of thin films, et les Proceedings des Conférences sur les films minces magnétiques (Czech. J. Phys., B21 (1971), J. Appl. Phys. 41 (1970)

38 - ERDELYI et al, Higher transcendantal functions (Mc Graw Hill Book Co, New York, 1953) - vol. 1, p. 30

39 - H.S. JARRETT and R.K. WARRING - Phys. Rev., 111, 1223 (1958)

40 - M.H. SEAVEY Jr and P.E. TANNENWALD - Phys. Rev. Letters, 1, 168 (1958)

41 - R. WEBER, P.E. TANNENWALD and C.H. BAJOREK - Appl. Phys. Letters, 16, 35 (1970)

42 - S.C. PRIKAZUMI and S.H. CHARAP in Physics of Magnetism, publié par John Wiley and sons, N.Y., 1964

43 - E. WIGNER - Z. Physik Chem., B.23, 28 (1933)

44 - Un article de revue de G.E. SCHMAUCH et A.H. SINGLETON in Eng. Chem., 56, 20 (1954)

45 - Les travaux de R.A. BUYANOV dont : Ir Kinetica, Katalız 1, 388 (1960)

46 - Les travaux de P.W. SELWOOD, dont : R.P. EISCHENS et P.W. SELWOOD - J. Am. Chem. Soc., 69, 1590 (1947) etc...

47 - A.A. SLINKIN - Usp. Khim., S.S.S.R., 37, 1533 (1959)

48 - E. ILISCA donne une large bibliographie dans sa thèse, PARIS (1971)

49 - K. MOTIZUKI et al. - J. Phys. Soc. Japan, 11, 654 (1956) ...

50 - L.G. HARRISON and C.A. Mc DOWELL - Proc. Roy. Soc. A.220, 77 (1953) ... etc...

51 - A.A. MARADUDIN in Solid State Physics, 18, 273 (1966), édité par F. SEITZ and D. TURNBULL, publié par Academic Press

52 - A.A. MARADUDIN in Solid State Physics, 19, 1 (1966) même éditeur que précédemment.

53 - Dans les articles 51 et 52 une assez large bibliographie est donnée en référence sur ces différents effets.

54 - H. EYRING, S. GLASSTONE and K. LAIDLER - The theory of rate processes (1941) - Mc Graw Hill Book Co

55 - La première mise en évidence de la loi de compensation est due à F.H. CONSTABLE - Proc. Roy. Soc. (London) A.108, 355 (1923) - Une bibliographie sommaire est donnée par E. GREMER, ref. 16.

56 - E. GREMER and G.M. SCHWAB - Z. Physik Chem., A.144, 243 (1929)

57 - E. GREMER and S. FLÜGGE - Z. Physik Chem. B.41, 453 (1938)

58 - M. BORN and J. FRANCK - Nachr. Wiss. Göttingen II, 77 (1930); M. BORN and V. WEISSKOPF, Z. Physik Chem., B.12, 206 (1931)

59 - E. MOLLWO, Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, 97 (1931) et Z. Physik 85, 56 (1933)

60 - H.F. IVEY, Phys. Rev., 72, 341 (1947)

61 - B.S. GOURARY and F.J. ADRIAN in Solid State Physics, 10 127 (1960)

62 - J.A. HEDVALL - R. HEDIN et O. PERSON - Z. Physik Chem., B.27, 196 (1934)
J.A. HEDVALL - Solid State Chemistry, édité par Elsevier Amsterdam (1966)

63 - WHITE and LASSETTRE - J. Chem. Phys., 32, 72 (1960)

64 - EVETT - J. Chem. Phys., 33, 789 (1960)

65 - E. GALLAIS and E. ILISCA (soumis au Journal de Physique)/

66 - A. MESSIAH - Mécanique Quantique - Tome II - Ed. DUNOD, PARIS, 1959

67 - Y.L. SANDLER - J. Phys. Chem., 58, 58 (1954)

68 - C.M. CUNNINGHAM et H.L. JOHNSTON - J. Am. Chem. Soc., 80, 2377 (1958)

69 - E. GALLAIS en donne une bibliographie dans sa thèse de 3e Cycle - PARIS, 1972

70 - P. MASRI et G. ARMAND - Surface Sci. 19, 53 (1970)

71 - W.A. PLISKIN and R.P. EISCHENS - Z. Physik Chem. (Frankfurt), 24, 11 (1960)

72 - T. TOYA - Progr. Theor. Phys. (Kyoto) Suppl. 23, 250 (1962)

73 - A.J. BERLINSKY and C.F. COLL - Phys. Rev., B5, 1587 (1972)

74 - R.J. LEE and J.C. RAICH - Phys. Rev. B5, 159 (1972)

75 - Une revue récente est donnée dans PHONONS édité par M. NUSIMOVICI, Flammarion, PARIS (1972)

76 - C'est un résultat des travaux de M. LAX, et en particulier de l'article publié dans J. Chem. Phys., 20, 1752 (1952)

77 - J.H. de BOER - The dynamical character of adsorbtion. Clarendon Press, Oxford (1968)

78 - L. LANDAU et E. LIFCHITZ in Mécanique Quantique, Editions Mir Moscou (1966); p. 186.

79 - R.P. FEYNMAN - Phys. Rev., 84, 108 (1951)

80 - M.L. GOLDBERGER and E.N. ADAMS - J. Chem. Phys., 20, 240 (1952)

81 - F.J. DYSON - Phys. Rev., 75, 486, 1736 (1949)

82 - C. KITTEL - Introduction to Solid State Physics - 1971

83 - H.G. GRIMM and E. SCHWAMBERGER - Réunion Intern. Chim. Phys. - PARIS 3, 214 (1928).